



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2017

**JOSÉ PEDRO DE
SOUZA CARDOSO**

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE NANOFIOS DE AIN
IMPLANTADOS COM EURÓPIO**



**JOSÉ PEDRO DE
SOUZA CARDOSO**

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE NANOFIOS DE AIN IMPLANTADOS COM EURÓPIO

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Nabiha Ben Sedrine, Equiparada a Investigadora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e coorientação da Doutora Maria do Rosário Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do FEDER através do programa COMPETE 2020 e da FCT – Fundação portuguesa para a Ciência e Tecnologia através dos projetos UID/CTM/50025/2013

o júri

presidente

Prof. Doutor António Ferreira da Cunha

Professor Auxiliar no Departamento de Física, Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Katharina Lorenz

Investigadora Auxiliar no Departamento de Engenharias e Ciências Nucleares, Instituto Superior Técnico

Prof. Doutora Nabiha Ben Sedrine

Equiparada a Investigadora Auxiliar no Departamento de Física, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço às Professoras Nabiha Ben Sedrine, Rosário Correia e Teresa Monteiro por todo o conhecimento transmitido e por toda a ajuda na realização desta dissertação.

Agradeço à Joana Rodrigues e à Adriana Alves pela ajuda prestada no laboratório e na discussão de resultados.

Agradeço à minha família por me permitirem continuar a estudar e por me apoiarem em tudo.

Agradeço à Beatriz por estar sempre ao meu lado.

Agradeço ao Zé e ao Walter por me terem acompanhado nas mais diversas aventuras durante estes 5 anos.

Agradeço ao João, amigo desde sempre.

Agradeço, ainda, a todos os outros que de uma forma ou de outra marcaram este percurso. Amigos do curso e amigos da bola não me esqueço de vocês, mas a lista ficaria demasiado grande para vos enumerar a todos.

Obrigado a todos!

palavras-chave

AlN, nanofios, íons de terras raras, európio, fotoluminescência, espectroscopia de Raman

resumo

Os nitretos do grupo-III dopados com íons de terras raras (TR) apresentam propriedades luminescentes promissoras para aplicações na área da optoelectrónica, nomeadamente em dispositivos emissores de luz. O íon európio, no estado de carga trivalente, é conhecido pelas transições eletrónicas intra- $4f^6$ na região espectral do laranja/vermelho. Este surge como potencial candidato para as diversas aplicações nesta zona do espectro visível.

Nesta dissertação são estudadas as propriedades óticas de nanofios de AlN implantadas com íons Eu^{3+} . Os nanofios foram crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE). A dopagem foi realizada por implantação iónica, sendo feito um tratamento térmico posterior para permitir a ativação ótica dos íons e para remover danos estruturais provocados pelo processo balístico. De forma a avaliar a influência da temperatura do tratamento térmico, este foi realizado a diferentes temperaturas (1000 °C e 1200 °C). O estudo de camadas de AlN implantados e tratados termicamente, nas mesmas condições dos nanofios, é também, realizado para comparação.

A ativação ótica dos íons Eu^{3+} foi conseguida após a implantação e o tratamento térmico, independentemente da temperatura e da estrutura (nanofios e camadas). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa em todas as amostras. Foram identificados múltiplos centros óticos de Eu^{3+} nos nanofios de AlN cuja dominância depende da temperatura de tratamento térmico. Na gama espectral analisada, os centros dominantes exibem mecanismos de excitação idênticos abaixo do hiato do AlN. A análise da dependência da intensidade da luminescência intra- $4f^6$ em função da temperatura (14 K até à temperatura ambiente) evidenciou diferentes comportamentos para o caso dos nanofios. No caso da amostra recozida a temperatura mais baixa ocorre uma diminuição gradual da intensidade de emissão sendo que à temperatura ambiente se observa 50% da intensidade medida a 14 K. Para a amostra tratada termicamente a 1200 °C observa-se uma extinção da intensidade da luminescência a baixas temperaturas (até 120 K), aumentando para temperaturas mais altas como resultado de um povoamento térmico. Para este caso, a intensidade da emissão registada à temperatura ambiente é cerca de 80% do valor registado a 14 K.

Complementarmente, o estudo das propriedades estruturais dos nanofios revela a existência de diferentes estados de tensão provocados pela implantação iónica e pelo tratamento térmico posterior.

Embora preliminar, o trabalho realizado apresenta-se promissor para potenciar o desenvolvimento de nanoemissores no vermelho baseados nestas estruturas.

keywords

AlN, nanowires, rare-earth ions, europium, photoluminescence, Raman spectroscopy

abstract

Group-III nitrides doped with rare-earth (RE) ions present promising luminescent properties for optoelectronic applications, for example in light emitting devices. In the trivalent charge state, europium is known to have its well-defined intra- $4f^6$ emissions in the orange/red spectral regions. Therefore, it is considered as a potential candidate for optoelectronic devices operating in this region of the visible spectrum.

This thesis is focused on the study of AlN nanowires implanted with Eu^{3+} ions, more specifically on their optical properties. The AlN nanowires were grown by molecular beam epitaxy (MBE). The doping of the Eu^{3+} ions in AlN was achieved by ion implantation. The as-implanted AlN nanowires were further submitted to thermal annealing (at two different temperatures, 1000 °C and 1200 °C) in order to achieve Eu^{3+} optical activation and to remove structural damages induced by ion implantation. AlN layers, implanted and thermally treated under the same conditions as the AlN nanowires, were also studied for comparison.

It was found that optical activation was achieved after implantation and thermal annealing (regardless of treatment temperature) for nanowires and layers. In addition, the most intense transition related with Eu^{3+} ion in all the samples is found to be $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Several Eu^{3+} centres were identified in the nanowires, which dominance depends on the treatment temperature. In the analysed spectral range, the dominant Eu^{3+} optical centres exhibit the same excitation mechanisms. The temperature dependence (from 14 K to room temperature) analysis of the intra- $4f^6$ luminescence intensity has evidenced different behaviours for the nanowires. In the case of the sample annealed at the lowest temperature (1000 °C), a decrease of the emission intensity is seen, for which 50% of the average intensity at 14 K is still observed at room temperature. For the sample annealed at 1200 °C, the emission intensity vanishes for low temperatures up to 120 K, then increasing at higher temperatures as a result of thermal population. For this case, the emission intensity recorded at room temperature is about 80% of the average intensity at 14 K.

Furthermore, the study of the structural properties of nanowires reveals the existence of different strain states upon ion implantation and post-implantation thermal annealing.

Although the work presented in this thesis is preliminary, the obtained results are very promising for potential development of red nano-emitters based on such structures.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
1. Introdução	1
2. Propriedades do AlN	3
2.1. Estrutura cristalina	3
2.2. Estrutura de bandas eletrônicas	5
2.3. Vibrações da rede	7
2.4. Nanofios de AlN	8
3. Descrição experimental	11
3.1. Descrição das amostras	11
3.2. Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência	12
3.2.1. Fundamentos teóricos	12
3.2.2. Luminescência no AlN	15
3.2.3. Luminescência nos íons trivalentes de terras-raras	16
3.2.4. Realização experimental	18
3.3. Espectroscopia de Raman	19
3.3.1. Fundamentos teóricos	19
3.3.2. Realização experimental	22
4. Resultados e discussão	24
4.1. Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência	24
4.1.1. Fotoluminescência após crescimento e após implantação com Eu^{3+}	24
4.1.2. Fotoluminescência após tratamento térmico	26
4.1.3. Fotoluminescência intra-4f	27
4.1.4. Dependência da fotoluminescência com a temperatura	30
4.1.5. Dependência da fotoluminescência com a potência de excitação	34
4.1.6. Excitação da fotoluminescência intra-4f	35
4.2. Espectroscopia de Raman	36
4.2.1. Comportamento com a energia de excitação	36
4.2.2. Influência da implantação e do tratamento térmico	37
5. Conclusão e trabalho futuro	41
Referências	43

Lista de Figuras

- Figura 1 – Em cima, estruturas cristalinas da blenda de zinco (a), da wurtzite (b) e da rocksalt (c). Os círculos a negro representam os átomos do grupo III, os círculos a branco os átomos de azoto. Em baixo, sequência de empilhamento dos planos atômicos, correspondentes à representação de cima. Esquema adaptado de [17]. 3
- Figura 2 – À esquerda, primeira zona de Brillouin da estrutura WZ [18]. À direita, a estrutura de bandas eletrônica do AlN sem a consideração da interação spin-órbita [22]. 6
- Figura 3 – Comportamento do máximo da BV do AlN perto do ponto Γ . À esquerda, apenas é considerado o desvio devido à interação de campo cristalino; à direita, são observados os desvios provocados por ambos os efeitos (campo cristalino e acoplamento spin-órbita) [23]. 6
- Figura 4 – Modos vibracionais óticos na estrutura da WZ. O eixo-*c* está alinhado verticalmente. Adaptado de [15]. 7
- Figura 5 – Curva de dispersão e DOS de fonões para o AlN, segundo a estrutura da WZ [27]. 8
- Figura 6 – Representação da densidade de estados eletrônicos para nanofios [30]. 9
- Figura 7 – Esquema representativo das amostras estudadas neste trabalho. Em a), os nanofios e em b), as camadas de AlN. 11
- Figura 8 – Representação de alguns dos processos de recombinação radiativa aquando da absorção de um fóton. O efeito da termalização, quer do eletrão quer do buraco, também está representado. Adaptado de [30]. 14
- Figura 9 – Em a), representação esquemática dos desdobramentos energéticos de um ião terra rara sob influência das várias interações sentidas. Em b), diagrama de Dieke do ião Eu^{3+} , adaptado de [67]. 18
- Figura 10 – Diagrama relativo às dispersões de Rayleigh e de Raman (Stokes e anti-Stokes). A configuração de Raman ressonante, também, se encontra representada. 20
- Figura 11 – Espetros de PL das amostras R-asgr e N-asgr (normalizados pelo máximo da intensidade da banda B1), à temperatura ambiente. Foi realizado um desvio no eixo dos *yy* para permitir uma melhor visualização. Na região de menores energias, o aumento de intensidade refere-se às segundas ordens espetais. 24
- Figura 12 - Espetro de PL da amostra N-asimp (normalizado pelo seu máximo), à temperatura ambiente. Na região de menores energias, o aumento de intensidade refere-se às segundas ordens espetais. 25
- Figura 13 - Espetros de PL das amostras após tratamento térmico (normalizados pelo valor de intensidade registado aos 380 nm), à temperatura ambiente. Em a), relativo aos nanofios; em b), às camadas. 26
- Figura 14 - Espetros (obtidos a 14 K), na região de emissão do Eu^{3+} , das amostras R-1200, N-1000 e N-1200 (normalizados pelo seu máximo). Foi realizado uma translação no eixo dos *yy* para permitir uma melhor visualização. 27
- Figura 15 – Em a), o espectro dos centros Eu1 e Eu2 no GaN obtido por Wang e coautores [80]. Em b), espectros de PL das amostras N-1200 e N-1000 na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. 30
- Figura 16 – Em a), b) e c) espectros de PL das amostras N-1200, R-1200 e N-1000, obtidos a diferentes temperaturas. Foi realizado uma translação no eixo dos *yy* para permitir uma melhor visualização. 31
- Figura 17 – Espetros obtidos a 14 K e a 300 K. Em a), amostra N-1200; em b), R-1200 e em c), N-1000. Foi realizado uma translação no eixo dos *yy* para facilitar a visualização. Para cada uma das amostras apresenta-se uma região ampliada da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. 32
- Figura 18 – Evolução da intensidade relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a temperatura, para as amostras N-1200, R-1200 e N-1000. 33
- Figura 19 – Em a), b) e c) apresentam-se os espectros de PL das amostras N-1200, R-1200 e N-1000, obtidos sob diferentes potências de excitação (a 14 K). Foi realizado uma translação no eixo dos *yy* para permitir uma melhor visualização. 34
- Figura 20 – Espetros de PLE das amostras N-1000 e N-1200, monitorizados a 624 nm e obtidos à temperatura ambiente. 35

Figura 21 – Em a), espectros de Raman da amostra N-asgr com diferentes linhas de excitação e do substrato de Si com excitação aos 442 nm, na configuração de retrodispersão (em escala logarítmica). Em b), esquema representativo da profundidade de penetração de cada uma das linhas de excitação. 36

Figura 22 – Espectros de Raman dos nanofios antes e após implantação e tratamentos térmicos, obtidos com a linha de excitação de 442 nm. A linha aproximadamente aos 520 nm corresponde a um modo de vibração do substrato de Si. 38

Figura 23 – Evolução do desvio de Raman e da FWHM do modo E_2^H do AlN nos nanofios. 39

Figura 24 – Espectro de Raman dos nanofios antes e após tratamentos térmicos, na região espectral 530 – 650 cm^{-1} , com excitação aos 442 nm. O espectro é apresentado em escala logarítmica para permitir uma melhor visualização dos modos indicados. 40

Figura 25 – Espectros de Raman das camadas de AlN antes e após implantação e tratamentos térmicos, obtidos com a linha de excitação 442 nm. Os asteriscos representam vibrações associadas ao substrato de safira. 40

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Constantes de rede a , c e parâmetro interno u para o AlN e para o GaN segundo a estrutura da WZ e constante de rede a_{BZ} para a estrutura da BZ [17].	4
Tabela 2 – Alguns dos parâmetros físicos do AlN e do GaN monocristalino na estrutura WZ [20].	5
Tabela 3 – Frequências, em cm^{-1} , dos fonões de centro de zona para o AlN e para o GaN na estrutura da WZ [27].	8
Tabela 4 – Resumo do tratamento térmico efetuado para cada uma das amostras.	12
Tabela 5 – Modos permitidos em Raman, para a estrutura da WZ, consoante a geometria de dispersão [15].	22
Tabela 6 – Associação dos picos observados nas amostras R-1200, N-1200 e N-1000 a 14 K. São apresentados os resultados do Gruber em camadas de AlN para comparação.	28
Tabela 7 – Posição dos modos observados na amostra N-asgr, em cm^{-1} , para as várias linhas de excitação utilizadas. O erro experimental considerado é 1 cm^{-1} .	37
Tabela 8 – Posição dos modos observados, em cm^{-1} , para os nanofios e para as camadas de referência, com excitação aos 442 nm. O erro experimental associado é 1 cm^{-1} .	38

1. Introdução

Nos últimos anos, o interesse em semicondutores dopados com terras raras tem conquistado o seu espaço na área da optoelectrónica, nomeadamente no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz visível [1, 2]. Na base deste interesse encontra-se a quase total independência das emissões estreitas intra- $4f$ dos iões terras raras no estado de carga trivalente (TR^{3+}) relativamente à matriz onde são inseridos. Além do mais, a escolha adequada do ião utilizado permite obter emissões em toda a região do visível.

Favennec reportou a existência de uma correlação direta entre a energia de hiato da matriz hospedeira e a eficiência de luminescência dos iões TR^{3+} [3]. Segundo este, a incorporação em materiais com um hiato elevado apresenta uma menor extinção térmica da luminescência, proporcionando emissões intra- $4f$ mais intensas à temperatura ambiente [3]. Esta observação levou a que os nitretos do grupo-III, nomeadamente o GaN e o AlN na estrutura hexagonal, fossem explorados como potenciais matrizes hospedeiras. Para além disso, estes são quimicamente inertes e têm propriedades físicas robustas. O GaN é um dos materiais mais estudados nesta área, tendo sido reportadas emissões no vermelho, verde e azul através da dopagem com iões de Eu^{3+} [4, 5], Er^{3+} [6, 7] e Tm^{3+} [5, 7], respetivamente. Os iões TR^{3+} emissores no vermelho e no verde são particularmente atrativos, como forma de resolver problemas relacionados com a emissão nesta região espectral dos ternários de InGaN com composições de In altas [8]. A incorporação de európio neste tipo de redes apresenta, assim, um interesse acrescido para a aplicação em dispositivos optoelectrónicos baseados na emissão vermelha.

A inexistência de substratos adequados para os materiais III-N resulta numa elevada densidade de defeitos na rede cristalina. Estes são criados, principalmente, pelo desfasamento verificado entre os parâmetros de rede do substrato e do semicondutor III-N. Os defeitos gerados contribuem para a existência de centros de recombinação não radiativos e, consequentemente, para uma redução da eficiência de luminescência dos iões TR^{3+} [8]. Uma das formas que permite diminuir os defeitos provocados na rede pela falta de substratos adequados, passa pela redução de pelo menos uma das dimensões do material à escala nanométrica. Estudos baseados em nanofios de GaN implantados com Eu^{3+} mostraram uma menor extinção da intensidade da luminescência à temperatura ambiente comparativamente a camadas do mesmo material [9].

A regra proposta por Favennec [3] sugere que o AlN apresente uma menor extinção da luminescência com o aumento da temperatura face ao GaN ($\sim 6,2$ eV para o hiato do AlN e $\sim 3,5$ eV para o do GaN). Apesar disso, existem apenas estudos residuais realizados em amostras de AlN dopadas com Eu^{3+} [10–12], não havendo, até à data, qualquer trabalho, do género, realizado em nanofios.

O principal objetivo desta dissertação consiste em estudar as potencialidades óticas de nanofios de AlN implantados com Eu^{3+} como possíveis emissores no vermelho. Com esta ideia em mente, foi estudado o comportamento das emissões intra- $4f$ com a temperatura utilizada no

tratamento térmico. De forma a avaliar possíveis vantagens/desvantagens, é realizada uma comparação com camadas de AlN implantadas com Eu^{3+} , nas mesmas condições.

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, correspondendo o primeiro a uma introdução, na qual se apresentam os objetivos da tese. No segundo, são apresentadas algumas propriedades da matriz de AlN, tais como, a estrutura cristalina e a estrutura de bandas eletrônicas. O efeito da redução dimensional do material até à nanoescala é, também, mencionado neste capítulo. No capítulo 3, faz-se uma descrição das amostras estudadas, bem como das técnicas de análise experimental utilizadas. São referidas, ainda, características gerais da luminescência quer do AlN quer dos íons TR^{3+} . O capítulo seguinte contém a apresentação dos resultados experimentais obtidos e a respetiva discussão. Por fim, o último capítulo compreende as conclusões gerais da dissertação e aborda as perspectivas de trabalho de futuro.

2. Propriedades do AlN

2.1. Estrutura cristalina

A estrutura hexagonal tipo *wurtzite* (WZ) é a mais comum entre os materiais III-N, que podem também cristalizar segundo as estruturas cúbicas da blenda de zinco (BZ) e do tipo *rocksalt* (RS). A primeira (WZ) é a mais estável termodinamicamente [13]. A última (RS) só é possível obter em condições de pressão elevada [14]. As diferentes estruturas encontram-se esquematizadas na Figura 1.

Cristalograficamente, as estruturas do tipo WZ e BZ são semelhantes. Cada átomo de Al possui como vizinhos próximos quatro átomos de azoto. A célula unitária da estrutura WZ inclui dois pares catião-ânion, enquanto a da BZ contém apenas um. As ligações são parcialmente covalentes e iônicas. A distância entre átomos é, exceto ligeiros desvios, igual em ambas as estruturas, pelo que, a ordem de curto alcance é idêntica. As diferenças significativas surgem apenas na terceira ordem de vizinhos próximos [15, 16].

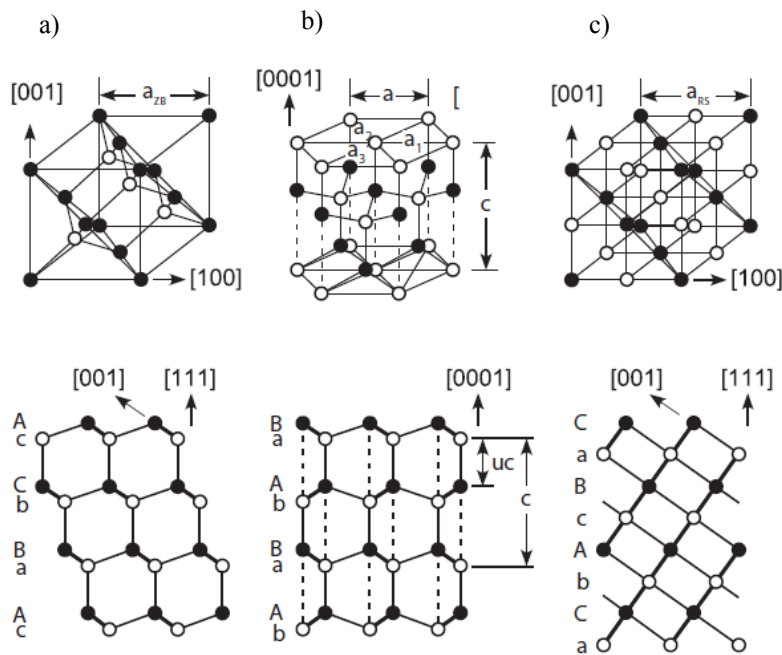


Figura 1 – Em cima, estruturas cristalinas da blenda de zinco (a), da *wurtzite* (b) e da *rocksalt* (c). Os círculos a negro representam os átomos do grupo III, os círculos a branco os átomos de azoto. Em baixo, sequência de empilhamento dos planos atômicos, correspondentes à representação de cima. Esquema adaptado de [17].

A sequência de empilhamento dos planos atômicos na estrutura da WZ é AaBbAaBb... ao longo da direção [0001]. Para a BZ, é AaBbCcAaBbCc..., ao longo da direção equivalente [111]. Falhas na sequência de empilhamento podem transformar a estrutura da WZ na da BZ e vice-versa [15, 17].

A estrutura ideal da WZ pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ($P6_3mc$) e pode ser definida por dois parâmetros de rede, a e c , e pela relação entre estes $c/a = \sqrt{3/8} = 1,633$. Esta é constituída por duas sub-redes hexagonais compactas interpenetradas, cada uma relativa a um tipo de átomos, deslocadas por uma quantidade $u = 3/8 = 0,375$ (parâmetro interno) relativamente ao eixo- c . O valor uc corresponde ao comprimento das ligações paralelas a $[0001]$. A atração eletrostática de catiões e aniões, representada na Figura 1 pelas linhas a tracejado, contribui para a maior estabilidade desta estrutura face à da blenda de zinco. Na prática, o comprimento das linhas a tracejado e a razão c/a tendem a ser inferiores aos valores ideais. O facto de existir uma forte correlação entre o valor do parâmetro u e a razão c/a , faz com que quando um dos valores diminui, o outro aumente. Para o AlN, estes parâmetros desviam-se significativamente do ideal [13].

Na Tabela 1 apresenta-se os valores relativos aos parâmetros de rede da WZ e da BZ para o AlN e para o GaN.

Tabela 1 – Constantes de rede a , c e parâmetro interno u para o AlN e para o GaN segundo a estrutura da WZ e constante de rede a_{BZ} para a estrutura da BZ [17].

	a (Å)	c (Å)	c/a	u	a_{BZ} (Å)
AlN	3,112	4,982	1,601	0,380	4,38
GaN	3,189	5,185	1,626	0,376	4,50

A estrutura da BZ pertence ao grupo espacial T_d^2 ($F\bar{4}3m$) e consiste em duas sub-redes cúbicas de faces centradas interpenetradas e deslocadas de um quarto da distância ao longo da diagonal de corpo do cubo, relativo à célula unitária. A organização dos materiais III-N segundo a estrutura BZ pode ser forçada através do crescimento epitaxial em substratos que cristalizam de forma análoga [18].

A estrutura da RS, cujo grupo espacial é O_h^5 ($Fm\bar{3}m$), é a menos frequente das três possíveis. Cada átomo possui seis vizinhos-próximos, num ambiente octaédrico. A estrutura corresponde a duas sub-redes cúbicas de faces centradas deslocadas ao longo da aresta do cubo por metade do parâmetro de rede [18].

Os materiais III-N, que cristalizam segundo a estrutura da WZ, exibem algumas propriedades particulares devido à sua estrutura, nomeadamente a falta de um centro de inversão de simetria e a grande diferença na eletronegatividade dos elementos do grupo III (Al, Ga, In) face ao azoto [19]. Algumas das propriedades físicas do AlN e do GaN monocristalinos, na estrutura da WZ, são apresentadas na Tabela 2. De referir que estas propriedades podem sofrer alterações, por vezes significativas, consoante o processo e os parâmetros de crescimento (precursores utilizados, temperatura e atmosfera de crescimento, entre outros).

Tabela 2 – Alguns dos parâmetros físicos do AlN e do GaN monocristalino na estrutura WZ [20].

	AlN	GaN
Energia de hiato direto a ~ 10 K, E_g (eV)	6,23	3,51
Massa volúmica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3,26	6,15
Condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	2,9 – 3,3	$> 2,1$
Coefficiente de expansão térmica, α_a (10^{-6} K^{-1})	5,3	5,59
Coefficiente de expansão térmica, α_c (10^{-6} K^{-1})	4,2	3,17
Constante dielétrica, ε	8,5	8,9 – 9,5
Massa efetiva dos eletrões, m_e^*	$0,3 m_0$	$0,2 m_0$
Mobilidade dos eletrões ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	135	~ 1000
Massa efetiva dos buracos, m_h^*	$3,53 m_0 - 10,42 m_0$	$1,0 m_0$
Mobilidade dos buracos ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	14	≤ 200

2.2. Estrutura de bandas eletrónicas

Na sua estrutura preferencial, o AlN possui um hiato energético direto, o que corresponde a dizer que o máximo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) ocorrem para o mesmo valor k no espaço recíproco. Os extremos destas bandas localizam-se no ponto Γ ($\mathbf{k} = 0$), correspondendo ao centro da primeira zona de Brillouin (ZB) no espaço recíproco. A ausência da criação/aniquilação de fonões no processo de transição eletrónica, caso dos semicondutores de hiato direto, torna este tipo de materiais mais eficientes para o uso em dispositivos optoelectrónicos, em particular na região do ultravioleta profundo [21].

O conhecimento da estrutura de bandas eletrónicas, $E(\mathbf{k})$, permite identificar certas propriedades e potencialidades do material respetivo. A obtenção desta é conseguida através de métodos matemáticos, sendo a sua representação feita em termos dos pontos e direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin [22, 23]. No espaço recíproco, a célula primitiva da estrutura WZ corresponde a um prisma hexagonal com altura $2\pi/c$, Figura 2. Apresenta-se ainda, a estrutura de bandas eletrónicas do AlN sem a consideração da interação spin-órbita.

No ponto Γ , o mínimo da BC é não degenerado e possui carácter tipo- s e simetria Γ_7 . Por outro lado, o máximo da BV apresenta um carácter essencialmente tipo- p e a sua degenerescência é levantada devido à interação de campo cristalino e ao acoplamento spin-órbita. A primeira ocorre por causa da simetria hexagonal da WZ. A interação spin-órbita divide os níveis de acordo com o momento angular total, j ($j = l + s$), onde l corresponde ao momento angular orbital e s ao

momento angular de spin [24]. A Figura 3 representa ambos os efeitos para o caso do máximo da BV.

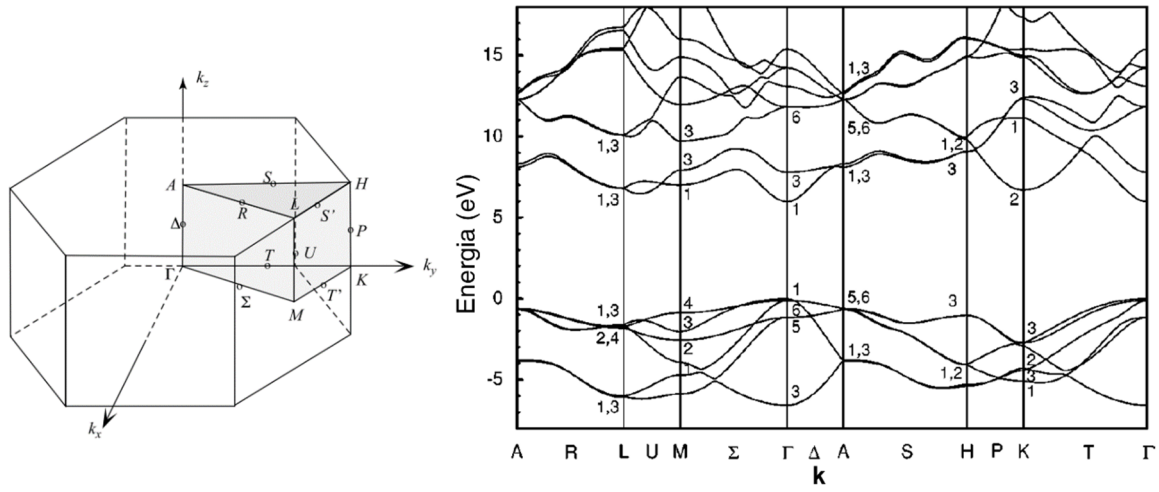


Figura 2 – À esquerda, primeira zona de Brillouin da estrutura WZ [18]. À direita, a estrutura de bandas eletrônica do AlN sem a consideração da interação spin-órbita [22].

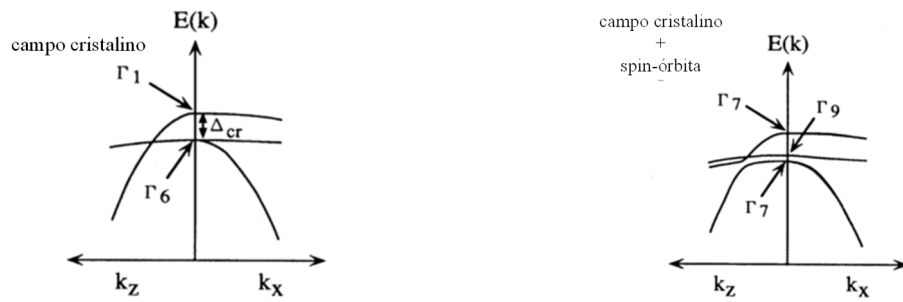


Figura 3 – Comportamento do máximo da BV do AlN perto do ponto Γ . À esquerda, apenas é considerado o desvio devido à interação de campo cristalino; à direita, são observados os desvios provocados por ambos os efeitos (campo cristalino e acoplamento spin-órbita) [23].

Considerando o acoplamento spin-órbita, deve recorrer-se à notação de grupo duplo, pelo que a representação anteriormente definida como Γ_1 passa a ser rotulada como Γ_7 . A representação duplamente degenerada Γ_6 desdobra-se em Γ_9 e Γ_7 , por ordem decrescente de energia. Junto ao centro da zona de Brillouin, a BV apresenta um comportamento não parabólico, isto é, uma forte dependência da massa efetiva dos buracos com k , como é visível na Figura 3. O desvio de energia devido à interação spin-órbita (Δ_{so}) é inferior ao provocado pela interação de campo cristalino (Δ_{cr}). No GaN e no InN, o efeito provocado pelo campo cristalino é contrário ($\Delta_{cr} > 0$) ao que é observado no AlN ($\Delta_{cr} < 0$), levando a uma alteração em energia dos níveis da BV [23–25].

2.3. Vibrações da rede

A estrutura da WZ apresenta na sua célula unitária quatro átomos ($N = 4$), dois de cada espécie (neste caso, Al e N). Estes ocupam posições do grupo pontual C_{3v} . São esperados $3N = 12$ modos vibracionais da rede, no centro de zona, $\mathbf{q} \sim 0$. Destes, três correspondem a modos acústicos (um longitudinal, LA, e dois transversais, TA) e os restantes a modos óticos. Recorrendo à teoria de grupos, a representação irreduzível é expressa como $\Gamma = \Gamma_{ac} + \Gamma_{ot} = 2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$ [26]. Os modos A_1 e B_1 são não degenerados e E_1 e E_2 são duplamente degenerados, perfazendo o total de doze modos vibracionais. Um dos conjuntos de representações A_1 e E_1 corresponde a modos acústicos, os outros referem-se a modos óticos. Os modos A_1 e E_1 são simultaneamente ativos em Raman e em infravermelho (IV) e têm duas componentes, uma longitudinal, LO, e outra transversal, TO. A primeira componente tem uma frequência de vibração superior à segunda. E_2 é ativo em Raman e B_1 é um modo silencioso, isto é, não é ativo em Raman nem em IV. B_1 e E_2 são denotados com o sobrescrito H ou L, para distinguir se pertencem a fonões de alta ou a baixa frequência, respetivamente [15, 26]. A Figura 4 mostra as deslocações dos átomos na estrutura da WZ, correspondentes aos modos óticos de vibração.

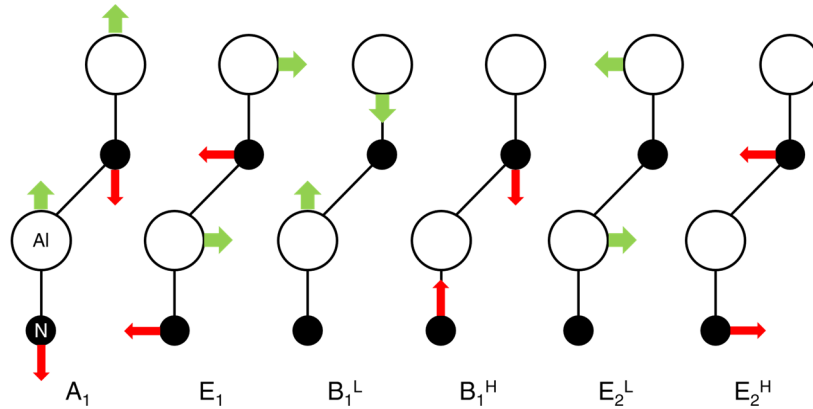


Figura 4 – Modos vibracionais óticos na estrutura da WZ. O eixo- c está alinhado verticalmente. Adaptado de [15].

Vibrações ao longo do eixo- c são representadas por A_1 e B_1 . O modo A_1 pode ser visto como a vibração das duas sub-redes em direções opostas. Por outro lado, no modo B_1 considera-se uma das sub-redes em repouso, enquanto os átomos vizinhos da outra rede vibram em sentidos opostos. A diferenciação entre a vibração de alta e baixa frequência deve-se à sub-rede em causa. Este deslocamento não induz uma polarização, ao contrário do modo A_1 . O comportamento dos modos E_1 e E_2 é análogo aos anteriores (A_1 e B_1 , respetivamente), com a diferença que estes correspondem a vibrações perpendiculares ao eixo- c [15]. Os valores dos modos vibracionais para o AlN e para o GaN encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Frequências, em cm^{-1} , dos fonões de centro de zona para o AlN e para o GaN na estrutura da WZ [27].

Modo	AlN	GaN
$A_1(\text{LO})$	890,0	734,0
$A_1(\text{TO})$	611,0	531,8
$E_1(\text{LO})$	912,0	741,0
$E_1(\text{TO})$	670,8	558,8
E_2^{L}	248,6	144,0
E_2^{H}	657,4	567,6

A discussão anterior reflete fenômenos de primeira ordem, isto é, fonões perto do centro de zona. No processo de dispersão de Raman de segunda ordem podem participar fonões de toda a zona de Brillouin, pelo que o espectro esperado é determinado pela densidade de estados (DOS) de fonões [15, 27]. Na Figura 5 apresenta-se quer a curva de dispersão de fonões, quer a DOS de fonões para a estrutura da WZ do AlN.

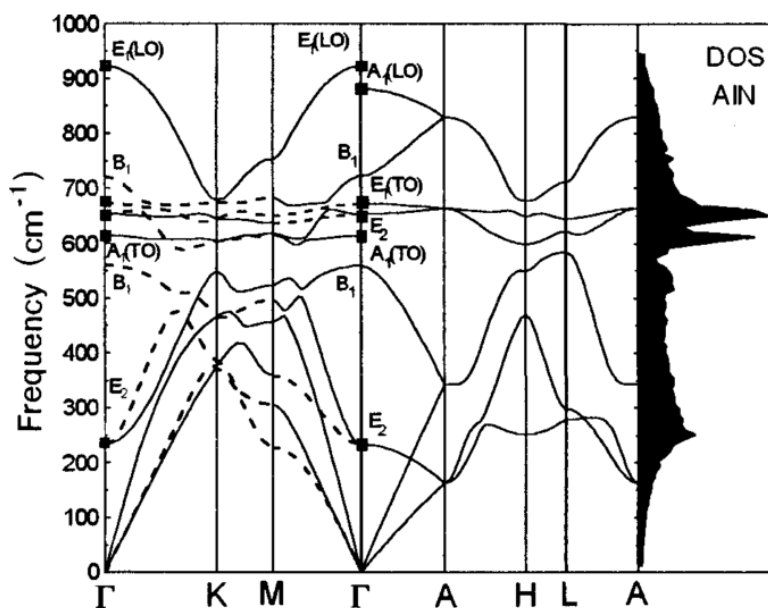


Figura 5 – Curva de dispersão e DOS de fonões para o AlN, segundo a estrutura da WZ [27].

2.4. Nanofios de AlN

A redução espacial de uma ou mais dimensões de um material até à nanoescala (inferior a ~ 100 nm) [28] pode provocar alterações significativas das propriedades físicas face ao mesmo material em volume. Dependendo do número de dimensões que se enquadram na definição de

“nano”, o material adquire diferentes denominações. Os nanofios consistem em nanoestruturas com duas dimensões inferiores a ~ 100 nm.

O confinamento quântico é um dos efeitos mais relevantes, no que concerne à modificação das características do material, e é observável quando uma das dimensões é inferior ao raio do excitão de Bohr, a_B (entende-se como excitão livre uma quasi-partícula análoga a um átomo de H, modelada pela constante dielétrica do AlN). Para o AlN, $a_B = 1,2$ nm [29]. No caso dos nanofios, espera-se que ocorra confinamento dos portadores de carga, pelo que estes se podem mover livremente numa única dimensão (1D). Nesta situação, a distribuição da densidade de estados eletrónicos segue uma tendência proporcional a $E^{-\frac{1}{2}}$ [30]. O efeito de confinamento origina um aumento da energia do estado fundamental relativamente ao do material volumico. Considerando o modelo simplificado de uma partícula sujeita a duas barreiras de potencial infinito de larguras L_x e L_y , obtém-se a seguinte diferença de energia para o confinamento a duas dimensões [30].

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_{xn}^2 + k_{ym}^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^*} \left(\frac{n^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} \right); \quad n, m = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, com h a constante de Planck e m_e^* é massa efetiva dos eletrões (o mesmo é expectável para buracos, com m_h^* a massa efetiva dos buracos). Este resultado, considerando o confinamento de eletrões e de buracos, conduz a um hiato energético superior e a níveis de energia eletrónicos quantificados. A Figura 6 ilustra a densidade de estados eletrónicos para nanofios cujas dimensões satisfazem o critério de confinamento quântico eletrónico.

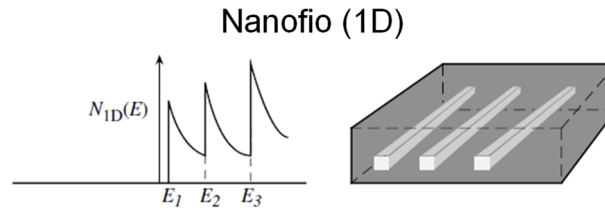


Figura 6 – Representação da densidade de estados eletrónicos para nanofios [30].

O aumento da razão superfície/volume também afeta as propriedades de um material à escala nano. Os efeitos superficiais tendem a dominar as características do material, levando, entre outras, a modificações nos processos de recombinação ótica.

Na mesma linha de identificação das vantagens da utilização de nanofios de AlN para aplicações optoelectrónicas importa referir que este tipo de estruturas pode ser crescido mesmo em substratos com parâmetros de rede diferentes. Este facto permite a utilização de substratos de baixo custo e bastante desenvolvidos na indústria dos semicondutores, tornando-os atrativos e versáteis quando comparados com o processo convencional de crescimento de filmes finos. Em particular, espera-se que este tipo de nanoestruturas exiba menores tensões na interface substrato/material e, consequentemente, uma diminuição de defeitos extensos ao longo da rede [28]. Outras vantagens,

como o aumento da eficiência da extração de luz, a alta flexibilidade e a robustez mecânica, são características associadas ao redimensionamento à nanoescala de um dado material [31].

3. Descrição experimental

3.1. Descrição das amostras

Neste trabalho, foram estudados dois conjuntos de amostras, um correspondente a nanofios de AlN e outro a camadas de AlN.

Os nanofios de AlN foram crescidos através da técnica de PA-MBE (*Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy*) pelo grupo do Professor B. Daudin, “*Nanophysique et Semiconducteurs*” da *Universidade de Grenoble Alpes*. O crescimento foi realizado sobre substratos de Si (111). Uma camada fina (3 – 4 nm) de AlN (0001) foi depositada no substrato, para favorecer o alinhamento dos nanofios segundo o eixo-*c*. A estrutura dos nanofios crescidos a 865 °C consiste em duas regiões, uma de GaN dopada intencionalmente com Si (~1570 nm) e uma de AlN (~550 nm), no topo. O diâmetro dos nanofios varia entre 115 – 230 nm, não sendo, pois, de esperar efeitos de confinamento quântico nestas estruturas. Um esquema das amostras é apresentado na Figura 7.a).

As camadas de AlN foram crescidas em substratos de safira utilizando a técnica de HVPE (*Hydride Vapour Phase Epitaxy*). A espessura é de ~1 µm. Na Figura 7.b) mostra-se um esquema da estrutura das amostras.

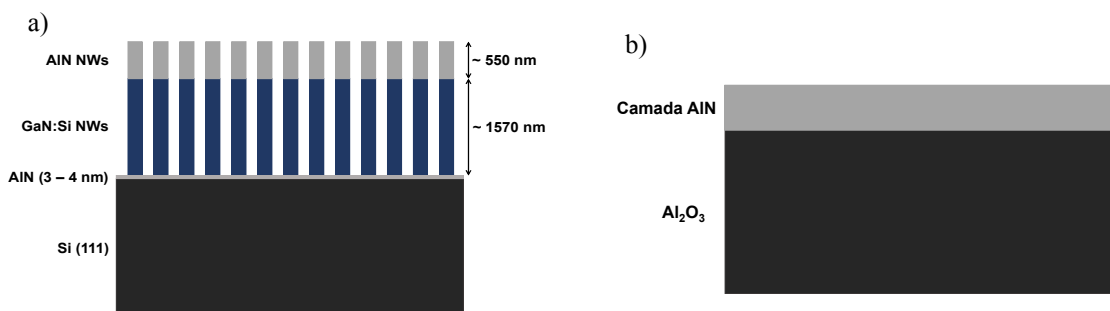


Figura 7 – Esquema representativo das amostras estudadas neste trabalho. Em a), os nanofios e em b), as camadas de AlN.

A dopagem com íons trivalentes de Eu foi realizada, tanto nas camadas como nos nanofios, por implantação iônica pelo grupo da Professora Katharina Lorenz, no *Laboratório de Aceleradores e Tecnologias da Radiação* no CTN/IST. Esta técnica permite controlar o perfil e a concentração de dopantes, sendo, no entanto, acompanhada pela introdução de danos na rede. A implantação decorreu à temperatura ambiente (TA), com uma inclinação de 45°. A energia foi de 300 keV e a fluência de 1×10^{14} Eu/cm². Posteriormente, foram feitos tratamentos térmicos para remover os danos gerados na rede cristalina pela implantação e para ativar oticamente os íons. A temperatura de recozimento é um dos parâmetros em estudo neste trabalho, daí terem sido utilizadas duas temperaturas, 1000 °C e 1200 °C. O tratamento térmico foi realizado sob fluxo de N₂ durante 30 s.

Na Tabela 4 apresenta-se um resumo do tratamento realizado em cada uma das amostras estudadas nesta investigação.

Tabela 4 – Resumo do tratamento térmico efetuado para cada uma das amostras.

Amostra	Implantação	Tratamento térmico	Tipo de estrutura
N-asgr	-	-	Nanofios
N-asimp	1×10^{14} Eu/cm ² , 300 keV 45°, TA	-	Nanofios
N-1000		1000 °C, 30 s, fluxo de N ₂	Nanofios
N-1200		1200 °C, 30 s, fluxo de N ₂	Nanofios
R-asgr	-	-	Camadas
R-asimp	1×10^{14} Eu/cm ² , 300 keV 45°, TA	-	Camadas
R-1000		1000 °C, 30 s, fluxo de N ₂	Camadas
R-1200		1200 °C, 30 s, fluxo de N ₂	Camadas

3.2. Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência

3.2.1. Fundamentos teóricos

A fotoluminescência (PL) é uma técnica não-invasiva, que permite a caracterização de algumas das propriedades óticas de um material. A determinação da recombinação de centros oticamente ativos e, nalguns casos, a identificação de defeitos e impurezas em materiais podem ser obtidos através desta técnica.

Ao incidir num semiconductor, um fóton, com energia $h\nu_i$, pode ser absorvido por um eletrão, deixando-o num estado excitado. O retorno do sistema ao estado fundamental pode, na maioria dos casos, resultar na emissão de um fóton de energia igual ou inferior, num processo que se designa por fotoluminescência [32].

Sempre que um fóton de energia igual ou superior ao hiato do semiconductor é absorvido, verifica-se a transição de um eletrão da BV para a BC. A ausência do eletrão na BV leva à criação de um buraco na BV. Na maioria dos casos, os portadores excitados tendem a experienciar um fenómeno conhecido como termalização, no qual relaxam para os extremos das bandas, através da emissão de fonões. Devido à interação de Coulomb sentida entre as duas cargas opostas, é formado um par eletrão-buraco, que, como referido anteriormente, se designa por excitação (nos materiais semicondutores, correspondem aos excitações de Wannier-Mott) [32]. O excitação pode mover-se livremente ao longo do cristal, no entanto, como o eletrão e o buraco se deslocam como um só, não

há transporte de carga. Podem ser encontrados dois tipos de excitações em semicondutores: livres (FX) ou ligados a defeitos ou impurezas (BX).

Como referido anteriormente, a atração de Coulomb entre eletrão e buraco faz com que o excitão livre apresente, para um semicondutor, um comportamento semelhante ao do átomo de H, modelado pela constante dielétrica do material. Os níveis de energia do excitão, medidos a partir do nível de ionização (considerando como sendo 0 eV) são dados por [33, 34]

$$E_X = -\frac{\mu^*}{m_0 \varepsilon^2} \frac{R_H}{n^2} \quad (3.1)$$

onde μ^* é a massa reduzida efetiva, R_H a constante de Rydberg para o átomo de hidrogénio (13,6 eV) e n o número quântico principal e que indica o estado eletrónico do excitão livre. O estado fundamental do excitão ocorre para $n = 1$ e a energia associada corresponde à energia de ligação do excitão, E_X . Na maioria dos semicondutores, esta é da ordem dos meV. Para valores de n sucessivamente superiores, a ligação do par é mais fraca e a distância entre portadores é superior.

No caso dos FXs, os níveis de energia situam-se para energias ligeiramente inferiores à do mínimo da BC. A energia do fóton emitido aquando da recombinação do excitão livre é dada por [33, 34]

$$h\nu_e = E_g - E_X. \quad (3.2)$$

A presença de defeitos e impurezas introduz níveis energéticos adicionais no hiato do semicondutor. Paralelamente, os defeitos/impurezas podem atrair excitações, através de interações de Coulomb ou de van der Waals [32]. Esta atração reduz a energia do excitão, quando ligado a defeitos/impurezas específicos. Desta forma, o espectro pode conter várias linhas de BX. O fóton emitido aquando da recombinação dos BXs tem energia [17]

$$h\nu_e = E_g - E_X - E_{loc} \quad (3.3)$$

onde E_{loc} corresponde à energia de localização do defeito ou da impureza (ou seja, a energia necessária para dissociar o excitão do defeito/impureza) e pode ser utilizada para determinar a energia de um dado defeito/impureza relativamente aos extremos da banda. Um BX pode designar-se por DX ou por AX dependendo se o excitão se encontra ligado a um dador ou a um aceitador, respetivamente.

Para além dos processos de recombinação mencionados, podem existir outros que não envolvam a participação de excitações. Transições banda-a-banda ocorrem quando eletrões da BC recombinam diretamente com buracos da BV. Este processo resulta na emissão de fótons com energia próxima a E_g . Em semicondutores de hiato indireto, é necessária a participação de fonões no processo, de forma a garantir a conservação do momento. Tendo em conta que a energia máxima de

um elétron excitado termicamente é $\sim k_B T$, esta transição assume particular relevância quando a energia de ligação do excitão é desta ordem ou inferior, o que em geral acontece para altas temperaturas [32].

A recombinação entre portadores livres e defeitos profundos (defeitos que introduzem níveis profundos no hiato do semiconductor) também pode ocorrer, nomeadamente entre elétrons e aceitadores (transições e-A) e entre buracos e dadores (transições h-D) [35].

A existência, em simultâneo, de dadores e aceitadores num semiconductor é frequente e causa as designadas transições DAP (pares dador-aceitador). Estas têm origem na recombinação entre elétrons e buracos capturados pelo dador e pelo aceitador, respetivamente. A energia do fóton resultante é dada por [17, 32, 36]

$$h\nu_e = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (3.4)$$

onde E_A e E_D são as energias de ionização do aceitador e do dador, respetivamente. O último termo da equação anterior descreve a interação de Coulomb entre dador e aceitador, sendo ϵ_0 a permissividade do vácuo e r a distância entre eles.

As transições óticas são normalmente assistidas vibracionalmente (acoplamento elétron-fonão) e, no caso das transições DAP, a equação (3.4) possui um termo adicional de $-n\hbar\omega$, onde ω é a frequência de vibração do fonão [33].

Na Figura 8 são apresentados mecanismos representativos de recombinação radiativa num semiconductor.

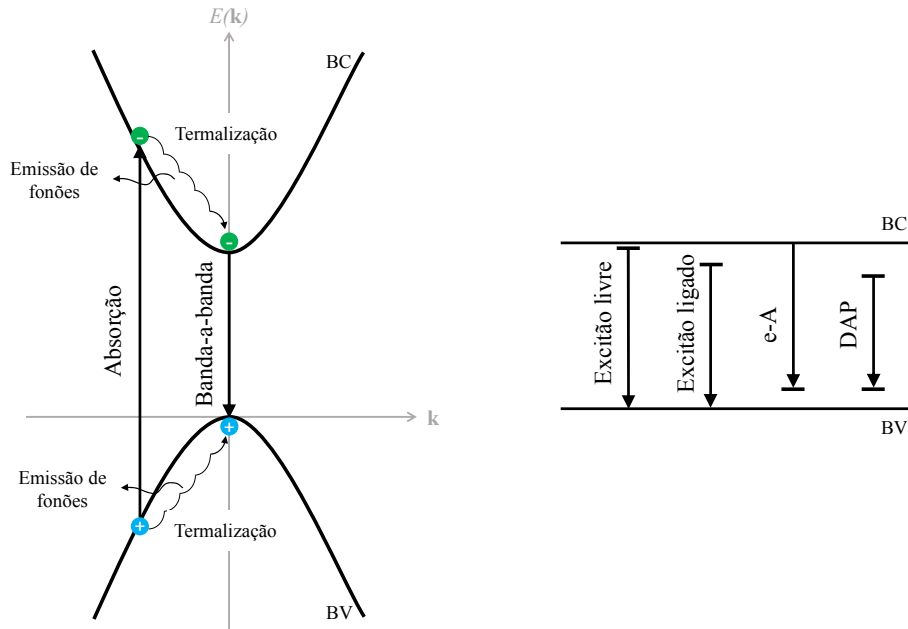


Figura 8 – Representação de alguns dos processos de recombinação radiativa aquando da absorção de um fóton. O efeito da termalização, quer do elétron quer do buraco, também está representado. Adaptado de [30].

Para além de recombinação radiativa, existem formas de recombinação que não implicam a emissão de fótons. As transições eletrônicas não-radiativas expressam-se, por exemplo, sob a forma de processos de Auger ou da emissão de fônons e afetam a eficiência de dispositivos optoelectrónicos baseados em semicondutores.

A eficiência de luminescência de um material, η , pode ser entendida como a relação entre a intensidade da radiação emitida e absorvida. No melhor dos casos $\eta = 1$ e corresponde à situação em que toda a energia absorvida, recombina radiativamente. Num semiconductor real, este valor é sempre inferior a 1, uma vez que parte dessa energia é perdida por processos não-radiativos [33]. Uma vez que, a probabilidade de transição corresponde ao inverso do tempo de decaimento (τ), a eficiência da luminescência pode escrever-se como [21]

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_{\text{rad}}}}{\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}} \leq 1 \quad (3.5)$$

onde τ_{rad} corresponde ao tempo de decaimento de uma transição radiativa e τ_{nr} ao tempo de decaimento de uma transição não-radiativa. De acordo com a equação (3.5) é possível verificar que a eficiência da luminescência é tanto maior, quanto menor for a probabilidade de ocorrerem transições não-radiativas.

Os processos não-radiativos correspondem, frequentemente, a processos energéticos ativados termicamente, quer isto dizer que quanto maior é a temperatura, maior é a sua influência. Pode dizer-se, portanto, que alguns centros óticos exibem uma extinção da intensidade da luminescência com o aumento da temperatura. Consequentemente, e assumindo que os efeitos não-radiativos são negligenciáveis a baixa temperatura, a eficiência quântica interna pode ser aproximada a [9]

$$\eta = \frac{I^{\text{PL}} (\text{TA})}{I^{\text{PL}} (0 \text{ K})} \quad (3.6)$$

com $I^{\text{PL}} (\text{TA})$, a intensidade da emissão à temperatura ambiente e, $I^{\text{PL}} (0 \text{ K})$, a intensidade da emissão a 0 K. No contexto experimental, utiliza-se, habitualmente $I^{\text{PL}} (0 \text{ K}) \approx I^{\text{PL}} (10 \text{ K})$, embora esta aproximação nem sempre seja válida, nomeadamente nos casos em que os processos não-radiativos assumem um papel significativo a baixa temperatura [9].

3.2.2. Luminescência no AlN

O AlN apresenta, na estrutura da WZ, um hiato de energia direto, com as transições óticas fundamentais a ocorrerem no centro da 1ª ZB. Como a BV se encontra desdobrada em três (designadas por A, B e C, por ordem decrescente de energia), o eletrão do mínimo da BC pode formar um excitação com um buraco no máximo de qualquer uma destas bandas. Dessa forma, podem ser observados três FXs distintos designados por FX_A, FX_B e FX_C, respetivamente. Silveira e coautores [37] reportaram, para uma amostra volúmica de AlN analisada a 6 K, as seguintes posições em

energia para os FXs: 6,045 eV, 6,231 eV e 6,250 eV. O crescimento de camadas de AlN em diferentes substratos leva a desvios destes valores, devido a estados de tensão distintos. Quando a tensão é compressiva, o desvio dá-se para maiores energias, enquanto para tensões distensivas ocorre o contrário [38–40].

Para energias ligeiramente inferiores à dos FXs, foram identificados BXs associados a dadores (habitualmente envolvendo Si e O) [41, 42] e a aceitadores superficiais (por exemplo, Mg, Zn e Be) [43–46]. Estas transições ocorrem para energias entre 6,0 – 5,9 eV. Nesta região de energias podem, ainda, ser observadas réplicas vibracionais envolvendo quer FXs, quer BXs [38, 40, 47].

As amostras de AlN, não dopadas e intencionalmente dopadas, apresentam, geralmente, bandas de emissão largas não estruturadas na região 5 – 2,5 eV ($\sim 250 - 500$ nm). A origem destas bandas é atribuída a recombinações DAP e a transições envolvendo portadores livres (elétrões ou buracos) e níveis profundos sensivelmente a meio do hiato [35]. A discussão relativa à natureza dos defeitos e impurezas que originam estas bandas continua sob debate, no entanto, estas têm sido reportadas como estando associadas a defeitos nativos do cristal, como lacunas de Al (V_{Al}) e de N (V_N), a complexos destes com impurezas de O localizados nas posições do N (O_N) e a impurezas introduzidas aquando do crescimento das amostras (como o Si e o C) [48–54].

As bandas de emissão na região ultravioleta/azul 4,2 – 3 eV ($\sim 295 - 415$ nm) são as mais estudadas, sendo a sua origem usualmente considerada como sendo semelhante à da banda amarela do GaN [55]. Dessa forma, na literatura, têm sido atribuídas a recombinações entre níveis dadores superficiais e níveis aceitadores profundos, estes últimos associados a defeitos nativos do cristal e complexos envolvendo impurezas de O. Os estados de carga associados a estes defeitos são, por norma $V_{Al}^{2-/3-}$ e $(V_{Al} - O_N)^{-2-}$ [49, 56–58], em concordância com o reportado por cálculos teóricos [59, 60].

3.2.3. Luminescência nos iões trivalentes de terras-raras

Os lantanídeos têm, na sua forma neutra, uma estrutura eletrónica interna semelhante à do Xe e dois ou três elétrões (5*d* ou 6*s*) na sua camada externa, para além da sua camada 4*f*. Ao serem introduzidos num ambiente cristalino, tendem a ficar no seu estado de carga divalente ou trivalente. A remoção sucessiva de elétrões leva a que a configuração fundamental dos iões lantanídeos trivalentes (TR^{3+}) seja $[Xe] 4f^N$, com $1 \leq N \leq 14$.

Nos TR^{3+} , a camada 4*f* (parcialmente preenchida) encontra-se protegida das interações com a matriz hospedeira pelas camadas exteriores 5*s* e 5*p*. As funções de onda tipo-*f* têm uma extensão espacial inferior à das orbitais tipo-*s* e tipo-*p*, prevenindo interações com elétrões vizinhos. Como a influência cristalina é fraca (relativamente ao efeito spin-órbita), os níveis energéticos são praticamente inalterados face aos do ião livre e as transições eletrónicas correspondem a linhas

espetrais muito estreitas. A posição espectral das emissões dos TR^{3+} é, conseqüentemente, dominada pela energia das transições entre estados $4f$ [61].

As transições intra- $4f$ ocorrem entre estados de igual paridade, sendo consideradas proibidas por dipolo elétrico, pelas regras de seleção de Laporte [62]. Contudo, o campo cristalino, onde o ião é colocado, pode provocar uma mistura de estados com diferentes paridades ($4f^{N-1}5d^1$, nomeadamente), causando relaxação das regras de seleção e permitindo a ocorrência das transições. À luz da teoria de Judd-Ofelt, estas são definidas como sendo permitidas por dipolo elétrico forçado [63, 64]. Transições permitidas por dipolo magnético ou por quadripolo elétrico também podem ocorrer, ainda que com uma intensidade inferior. A matriz hospedeira apresenta, assim, um papel importante no que concerne à probabilidade de transição radiativa.

A determinação dos níveis energéticos pode ser feita recorrendo a um esquema de acoplamento de momentos: o acoplamento de Russell-Saunders (LS) e o acoplamento $j-j$. O primeiro é utilizado para átomos leves, onde interações de spin-órbita são inferiores às eletrostáticas. O segundo destina-se a átomos pesados, sendo as interações de spin-órbita dominantes. Os TR encontram-se numa situação intermédia, onde as duas interações têm uma magnitude semelhante, pelo que nenhum dos métodos se apresenta como sendo o mais adequado. Ainda assim, por simplicidade, é habitualmente utilizado o acoplamento LS para descrever o comportamento dos TR [61]. A especificação dos níveis eletrónicos pode ser feita recorrendo aos termos $^{2S+1}L_J$, onde L corresponde ao momento angular orbital total, S ao momento angular de spin total e J ao momento angular total. L é apresentado como uma letra maiúscula dependendo do seu valor: S para $L = 0$, P para $L = 1$, D para $L = 2$, F para $L = 3$ e assim sucessivamente. O termo $2S + 1$ reflete a multiplicidade de spin do estado. O valor de J pode assumir, de acordo com a soma de Clebsch-Gordan, os valores: $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. O momento angular total tem associado a si uma degenerescência de $2J + 1$ correspondente ao ião livre, que pode ser levantada devido à quebra de simetria da estrutura eletrónica provocada pelo campo cristalino. Estes níveis são designados por níveis de Stark. Dependendo da simetria do campo, são obtidos diferentes desdobramentos [61].

A influência das várias interações (eletrostática, spin-órbita e campo cristalino) nos níveis energéticos de um ião terra rara é apresentada esquematicamente na Figura 9.a).

Quando introduzidos nos nitretos-III, os TR tendem a ocupar a posição do catião, favorecendo a obtenção do estado de carga trivalente. Os TR^{3+} podem ocupar outras posições na rede cristalina (como por exemplo, posições ligeiramente desviadas da posição substitucional), no entanto, é a substituição do catião que surge como preferencial independentemente do método de dopagem [8]. Paralelamente, os iões na rede podem formar defeitos complexos envolvendo defeitos nativos como próximo-vizinhos, nomeadamente com lacunas de azoto ou do catião. O facto de os iões ocuparem diferentes posições, ou possuírem diferentes vizinhanças próximas, faz com que o campo cristalino local sentido seja distinto, provocando quer ligeiros desvios em energia, quer diferentes desdobramentos.

O mecanismo de excitação dos TR^{3+} pode envolver dois processos distintos. No primeiro, designado por direto, a excitação é ressonante com um nível eletrónico excitado da camada $4f$ do ião. O outro é um processo indireto, logo fora de ressonância. Por exemplo, excitações ligados a iões isovalentes TR podem, aquando da sua recombinação, transferir energia para os eletrões $4f$ num processo semelhante ao de Auger [5, 65].

O európio, terra rara utilizada como dopante nesta dissertação, apresenta no estado trivalente a configuração $4f^6$. O estado fundamental, determinado pelas regras de Hund, é o 7F_0 . Entre outros, os níveis energéticos determinados para o ião Eu^{3+} preveem emissões na região do laranja/vermelho (570 – 750 nm), relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 6$) [12, 66]. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é induzida por dipolo magnético. Todas as outras são permitidas por dipolo elétrico forçado. A consideração do esquema de acoplamento de Russel-Saunders faz com que as regras de seleção envolvendo transições com spins diferentes sejam relaxadas, dado que S e L deixam de ser bons números quânticos no acoplamento intermédio [62]. Na Figura 9.b) encontra-se o diagrama de Dieke referente a este ião trivalente.

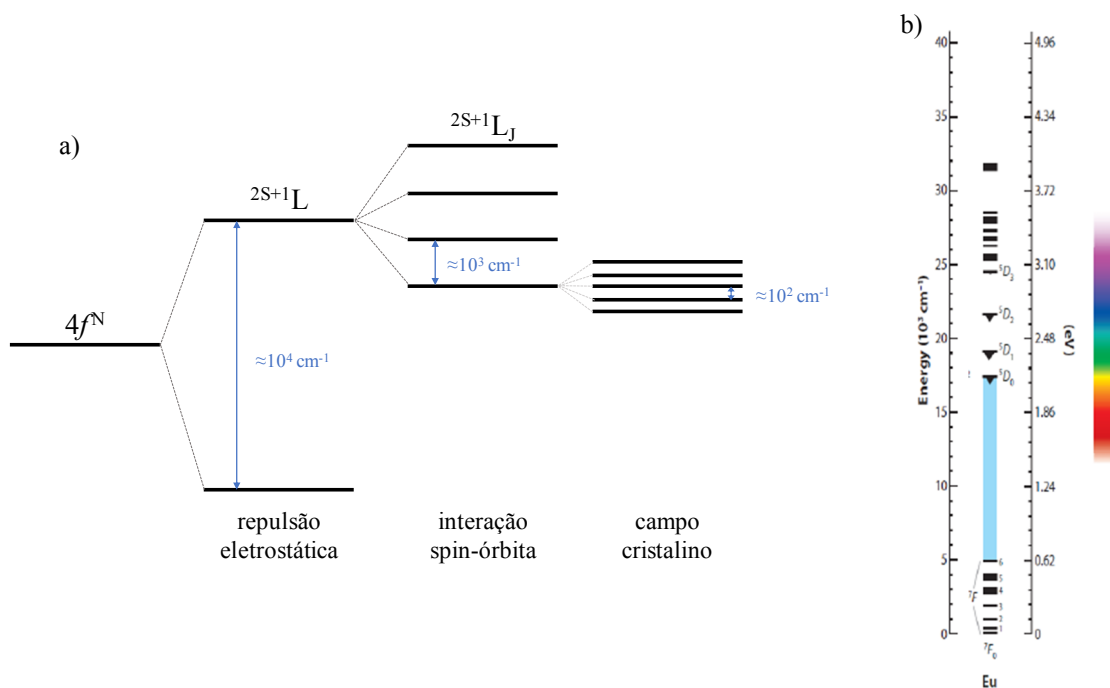


Figura 9 – Em a), representação esquemática dos desdobramentos energéticos de um ião terra rara sob influência das várias interações sentidas. Em b), diagrama de Dieke do ião Eu^{3+} , adaptado de [67].

3.2.4. Realização experimental

Numa experiência de PL é utilizada uma fonte de excitação, por norma com energia superior ao hiato energético do semiconductor. Se tal for o caso, ao incidir na amostra, dá-se a geração de pares eletrão-buraco, que, ao recombinarem, podem levar à emissão de luz, ou pode dar-se o caso de serem povoados outros defeitos óticamente ativos. Por outro lado, há centros óticos que absorvem dentro

do hiato dos materiais e, conseqüentemente, a emissão de radiação pode ser observada após excitação com fótons de energia inferior ao hiato.

O sinal emitido pela amostra é focado por um sistema de lentes na fenda de entrada do monocromador de varrimento (sistema dispersivo), que permite selecionar a energia do sinal a ser medido pelo detetor, habitualmente um tubo fotomultiplicador (PMT) na gama de energias em análise. Este sinal é depois analisado e guardado por um sistema de aquisição. Quando se pretende fazer um estudo com a temperatura, a amostra é colocada na ponta fria de um crióstato, permitindo que a mesma possa ser arrefecida a temperaturas criogénicas.

As medições de PL foram realizadas utilizando, como fonte de excitação, radiação monocromática de um laser de He-Cd contínuo ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) com um diâmetro de incidência de aproximadamente 1 mm e densidade de potência de excitação de $0,6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. As amostras foram colocadas na ponta fria de um crióstato de ciclo fechado de He. A temperatura foi variada entre os 14 K e a temperatura ambiente, por uma resistência colocada perto da ponta fria, usando um controlador de temperatura acoplado a um termopar. O interior do crióstato foi mantido em vácuo (10^{-5} Torr), sendo utilizada uma combinação de uma bomba primária (rotativa) com uma secundária (difusora). A luminescência foi medida usando como sistema dispersivo, um SPEX 1704 *Czerny-Turner* (1 m, 1200 linhas. mm^{-1}). Acoplado a este encontra-se um tubo fotomultiplicador *Hamamatsu R928*. O espectro obtido foi corrigido pela ótica do sistema e pela resposta do detetor. Para a dependência com a densidade de excitação foram utilizados filtros de densidade neutra. A ótica do sistema foi projetada de forma a maximizar a coleção do sinal emitido.

A técnica de excitação da fotoluminescência (PLE) permite obter informação adicional, nomeadamente a localização energética dos estados excitados e os mecanismos preferenciais de excitação de um dado centro ótico. Contrariamente a uma experiência de PL, nesta a monitorização da emissão está fixa numa dada posição espectral. Neste caso, o varrimento é feito na energia de excitação, através de um monocromador de excitação e de fonte de excitação de espectro contínuo.

No que concerne à experiência de PLE, foi utilizado um espectrómetro Fluorolog-3 da Horiba Scientific. A fonte de excitação utilizada, neste caso, foi uma lâmpada de Xe de 450 W. A monitorização da energia de excitação e de emissão foi feita com recurso a dois monocromadores. As medidas foram adquiridas na configuração de *Front Face* (FF) e os espectros exibidos apresentam correção à ótica do sistema, ao detetor PMT e à resposta espectral da lâmpada

3.3. Espectroscopia de Raman

3.3.1. Fundamentos teóricos

A espectroscopia de Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, que permite obter, por exemplo, informação acerca da estrutura cristalina, da composição e do estado de tensão do material. Esta baseia-se no fenómeno de dispersão, que pode ocorrer quando luz e matéria interagem.

A dispersão pode ser elástica ou inelástica. À primeira dá-se o nome de dispersão de Rayleigh. A segunda designa-se por dispersão de Brillouin (por fonões acústicos) ou por dispersão de Raman (por fonões óticos). O que distingue estes dois processos de dispersão é a gama de frequências das *quasi*-partículas envolvidas na interação. A primeira, de mais baixa frequência, é um processo de larga escala e a segunda, de maior frequência, acontece à pequena escala [68, 69].

Na dispersão de Rayleigh, o material excitado, por um fóton de energia $h\nu$, para um estado virtual (entenda-se por virtual, um estado não estacionário do cristal), decai rapidamente para o estado fundamental. O fóton emitido tem a mesma energia que o incidente. O processo inelástico é caracterizado pela participação de fonões da rede cristalina, levando a um desvio em energia do fóton emitido face ao incidente. Este desvio pode dar-se para menores energias ($h\nu - \hbar\omega$), dispersão de Stokes, ou para maiores energias ($h\nu + \hbar\omega$), dispersão de anti-Stokes. As diferenças de energia, face à dispersão elástica, são compensadas pela criação e pela aniquilação de um ou mais fonões, respetivamente. O termo $\hbar\omega$ corresponde à energia do fonão e é característica do material. A intensidade do sinal de Stokes (I_S) é superior ao de anti-Stokes (I_{AS}), dado que a população de fonões em estados excitados é inferior à do estado fundamental: $I_{AS}/I_S \propto \exp(-\hbar\omega/k_B T)$. O espectro de Stokes e anti-Stokes é simétrico relativamente à linha de Rayleigh [69].

Quando a excitação proporciona a transição para um estado eletrónico diz-se que a configuração utilizada é de Raman ressonante. Esta resulta num aumento significativo do sinal de Raman [68]. A Figura 10 apresenta um esquema relativo às dispersões de Rayleigh e de Raman.

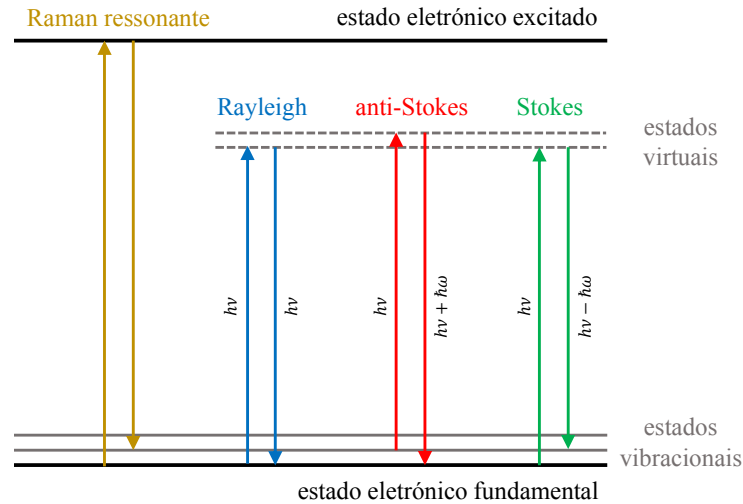


Figura 10 – Diagrama relativo às dispersões de Rayleigh e de Raman (Stokes e anti-Stokes). A configuração de Raman ressonante, também, se encontra representada.

O processo de dispersão da luz pode ser descrito à custa da teoria macroscópica da interação da radiação com a matéria [32]. Considere-se um meio dielétrico com suscetibilidade elétrica χ . A aplicação de um campo eletromagnético externo sinusoidal \mathbf{E} , com frequência ν e vetor de onda \mathbf{k} , induz nesse meio uma polarização com frequência e vetor de onda iguais. Esta polarização relaciona-se com a suscetibilidade elétrica do meio de acordo com

$$\mathbf{P} = \chi(\mathbf{k}, \nu) \cdot \mathbf{E} \quad (3.7)$$

Devido à vibração periódica dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio \mathbf{Q}_0 , com frequência ω e vetor de onda \mathbf{q} , a suscetibilidade sofre uma modulação com igual frequência. Como as amplitudes de vibração são pequenas, comparativamente à constante de rede, a suscetibilidade pode ser expandida em série de Taylor

$$\chi(\mathbf{k}, \nu) = \chi_0(\mathbf{k}, \nu) + \left(\frac{\partial \chi(\mathbf{k}, \nu)}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \cdot \mathbf{Q} + \dots \quad (3.8)$$

onde $\chi_0(\mathbf{k}, \nu)$ representa a suscetibilidade elétrica do meio sem flutuações e o segundo termo representa a suscetibilidade oscilante induzida pela vibração \mathbf{Q} . Desta forma, a polarização pode ser aproximada a

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_{\text{ind}} = \chi_0(\mathbf{k}, \nu) \cdot \mathbf{E} + \left(\frac{\partial \chi(\mathbf{k}, \nu)}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{E} \quad (3.9)$$

O primeiro termo, \mathbf{P}_0 , refere-se à polarização na situação de equilíbrio, enquanto o segundo, \mathbf{P}_{ind} , reflete a ação dos fonões no processo. A polarização induzida dá origem a duas contribuições, que diferem em frequência e em vetor de onda. Uma, definida antes como dispersão de Stokes, com frequência $\nu_S = \nu - \omega$ e vetor de onda $\mathbf{k}_S = \mathbf{k} - \mathbf{q}$, e outra, dispersão de anti-Stokes, com frequência $\nu_{AS} = \nu + \omega$ e vetor de onda $\mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. As leis de conservação de energia e do momento são garantidas pela participação de fonões.

O vetor de onda do fonão \mathbf{q} pode tomar qualquer valor da 1ª ZB. No entanto, de forma a garantir a conservação do momento, apenas fonões perto do centro de zona ($\mathbf{q} \sim 0$) podem participar no processo. Isto deve-se a dois fatores, (1) os fonões estudados em 1ª ordem têm comprimento de onda superior à constante de rede e (2) a radiação utilizada nestas experiências tem, tipicamente, energia na região do visível [69].

Para uma transição ser ativa em Raman, a vibração tem de alterar a suscetibilidade do meio, isto é, o tensor de Raman, que é proporcional a $(\partial \chi(\mathbf{k}, \nu) / \partial \mathbf{Q})_0 \cdot \hat{\mathbf{Q}}$ com $\hat{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q} / |\mathbf{Q}|$, deve ser diferente de zero [32]. Conhecendo as propriedades de simetria do cristal e recorrendo à teoria de grupos podem ser obtidos os tensores de Raman associados a cada modo. Dependendo da geometria de dispersão, que pode ser identificada através da notação de Porto, podem ser observados diferentes modos de vibração. A notação de Porto é representada por $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$, onde \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_s definem a direção de propagação da radiação incidente e dispersa e \mathbf{e}_i e \mathbf{e}_s correspondem à direção de polarização da radiação respetiva [70]. Tendo em consideração, esta notação, na Tabela 5 estão identificados os modos permitidos para a estrutura da WZ, para cada geometria de dispersão. De notar que, as regras de seleção podem sofrer alterações na configuração de Raman ressonante.

O formalismo apresentado descreve apenas processos de 1ª ordem, podendo ser expandido para ordens superiores. A participação de mais do que um fonão pode ocorrer, levando a que fonões fora do centro de zona possam participar [15].

Pelo facto do fenómeno de dispersão de Raman ser muito pouco provável, a sua intensidade é baixa. Admitindo apenas o carácter ondulatório da radiação, é de esperar que a intensidade de Raman seja proporcional à quarta potência da radiação incidente. Assim, esta técnica é hoje comum na caracterização de materiais graças ao desenvolvimento de fontes monocromáticas e de elevada intensidade [32].

Como o coeficiente de absorção de um material, $\alpha(\lambda)$, é inversamente proporcional ao comprimento de onda, a utilização de diferentes excitações permite fazer um estudo da amostra em profundidade. Assim, quanto maior o comprimento de onda, maior a profundidade de penetração.

Tabela 5 – Modos permitidos em Raman, para a estrutura da WZ, consoante a geometria de dispersão [15].

Geometria de dispersão	Modos permitidos
$x(y, y)\bar{x}$	$A_1(\text{TO}), E_2$
$x(z, z)\bar{x}$	$A_1(\text{TO})$
$x(z, y)\bar{x}$	$E_1(\text{TO})$
$x(y, z)\bar{y}$	$E_1(\text{TO}), E_1(\text{LO})$
$x(y, y)\bar{z}$	$A_1(\text{TO}), E_2$
$z(y, x)\bar{z}$	E_2
$z(y, y)\bar{z}$	$A_1(\text{LO}), E_2$

3.3.2. Realização experimental

Numa experiência de Raman, o feixe laser incide na amostra provocando a dispersão do sinal. Este sinal é coletado e focado na entrada do espectrómetro. A luz dispersa é então detetada por um detetor sensível (por exemplo, um PMT ou um CCD, *Charged-Couple device*). A utilização de filtros permite reduzir o sinal de Rayleigh. O sinal é depois armazenado num computador de aquisição. O sistema pode encontrar-se acoplado a um microscópio (micro-Raman), o que permite a coleção de sinal em amostras pequenas ou em pequenas regiões da amostra. Devido às características do sinal de Raman, o espectrómetro deve possuir uma série de requisitos tais como uma alta resolução espectral ($\lambda/\Delta\lambda > 10^4$) e uma elevada taxa de rejeição do sinal de Rayleigh. Para satisfazer o último requisito são utilizados muitas vezes monocromadores duplos.

As medições de Raman foram realizadas tanto nas camadas como nos nanofios de AlN, segundo a geometria de retrodispersão $z(x, \cdot)\bar{z}$, de forma a minimizar o sinal proveniente do

substrato. O eixo-*c* do cristal encontra-se coincidente com o eixo-*z*. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente num espectrómetro Jobin-Yvon micro-Raman HR800 (Horiba). A utilização deste sistema permite uma melhor coleção do sinal disperso. Foram utilizadas três linhas de excitação: 325 nm, 442 nm e 532 nm. A resolução espectral do equipamento é sensivelmente 1 cm⁻¹. A utilização de filtros para cada uma destas linhas permitiu filtrar a dispersão de Rayleigh. O sinal incidente foi focado na amostra e a radiação retrodispersa detetada por um CCD.

4. Resultados e discussão

4.1. Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência

4.1.1. Fotoluminescência após crescimento e após implantação com Eu^{3+}

A identificação de centros óticos existentes nas amostras de AlN passa pela compreensão das emissões observadas após o seu crescimento. A ocorrência de recombinações provenientes de diversos tipos de defeitos na matriz pode afetar a eficiência de luminescência de dispositivos baseados nestes compostos (nomeadamente, a eficiência de luminescência das emissões intra- $4f$ dos íons TR^{3+} quando as amostras são intencionalmente dopadas), bem como provocar uma degradação mais rápida dos mesmos ao longo do tempo.

Na Figura 11 apresentam-se os espectros de PL das amostras N-asgr e R-asgr, obtidos por excitação abaixo da energia de hiato do AlN. É possível distinguir uma banda de emissão larga para os nanofios e duas bandas para as camadas de referência. Estas bandas largas e não estruturadas são associadas a defeitos: a banda B1, semelhante em ambas as amostras, centrada aproximadamente a 395 nm; e a banda B2, com máximo perto dos 575 nm, observada apenas para as camadas de AlN.

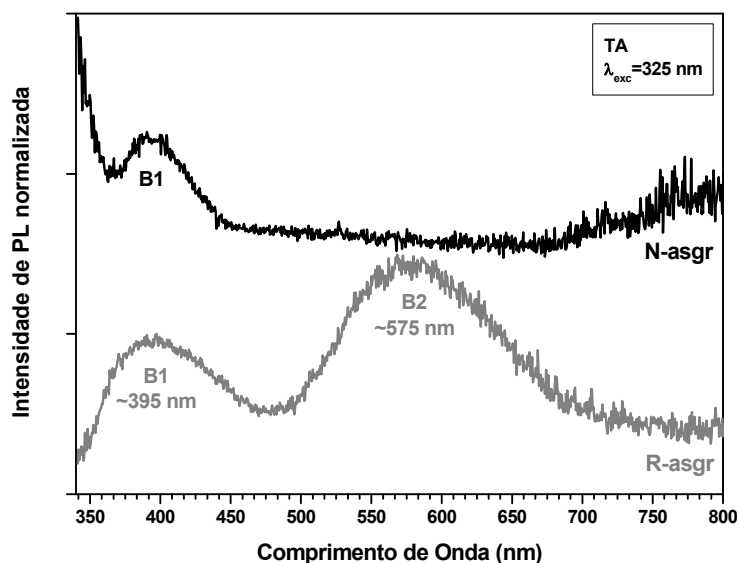


Figura 11 – Espectros de PL das amostras R-asgr e N-asgr (normalizados pelo máximo da intensidade da banda B1), à temperatura ambiente. Foi realizado um desvio no eixo dos y para permitir uma melhor visualização. Na região de menores energias, o aumento de intensidade refere-se às segundas ordens espectrais.

A assimetria da banda B1 sugere o envolvimento de mais do que um centro ótico. Esta encontra-se na região espectral habitualmente atribuída a emissões originadas por defeitos da rede envolvendo lacunas de Al e complexos envolvendo O [56]. Contudo, a participação de outro tipo de defeitos nativos da rede não pode ser excluída. No caso da amostra N-asgr, a banda B1 pode ter uma contribuição das emissões excitónicas do GaN, dado que os nanofios têm na sua estrutura uma região de GaN. O aumento drástico na intensidade registado no espectro desta amostra para comprimentos

de onda inferiores a 350 nm, deve-se a luz direta do laser de excitação e condiciona a forma espectral da banda azul.

A banda B2, observada na amostra R-asgr, pode, eventualmente, estar relacionada com defeitos introduzidos de forma não deliberada durante o crescimento das camadas. A utilização de métodos de crescimento distintos nas amostras estudadas pode levar a que as concentrações e tipos de defeitos/impurezas introduzidos sejam diferentes [52]. Consequentemente, as camadas de referência e os nanofios *as-grown* podem possuir diferentes centros óticamente ativos. A ausência da banda B2 na amostra N-asgr indicia que os defeitos que originam a respetiva emissão não foram gerados aquando do crescimento dos nanofios.

O espectro de PL da amostra N-asimp, Figura 12, apresenta semelhanças ao registado para a amostra N-asgr. Este foi obtido sob condições otimizadas (comparativamente à deteção da luz direta de excitação) e com excitação inferior à energia de hiato do AlN. A banda na região azul mantém-se, sendo visível um desdobramento em duas bandas, com a mais intensa na região de menor energia. Não se pode excluir a possibilidade da emissão centrada aos 365 nm estar relacionada com a região excitónica do GaN, já que é nesta região que a mesma ocorre à temperatura ambiente [8]. Não são observadas outras bandas de emissão, nomeadamente na região verde/amarelo, como observado na amostra R-asgr. Este facto corrobora a ideia de que a banda B2 tem origem em defeitos/impurezas introduzidos de forma não deliberada aquando do crescimento das camadas que foram crescidas por HVPE, um método distinto do PA-MBE utilizado nos nanofios.

A comparação dos espectros das amostras N-asgr e N-asimp sugere que os processos de recombinação nos nanofios não foram afetados pelo processo de implantação com iões de európio e, consequentemente, que a rede cristalina possui uma elevada resistência aos danos gerados pela implantação [11].

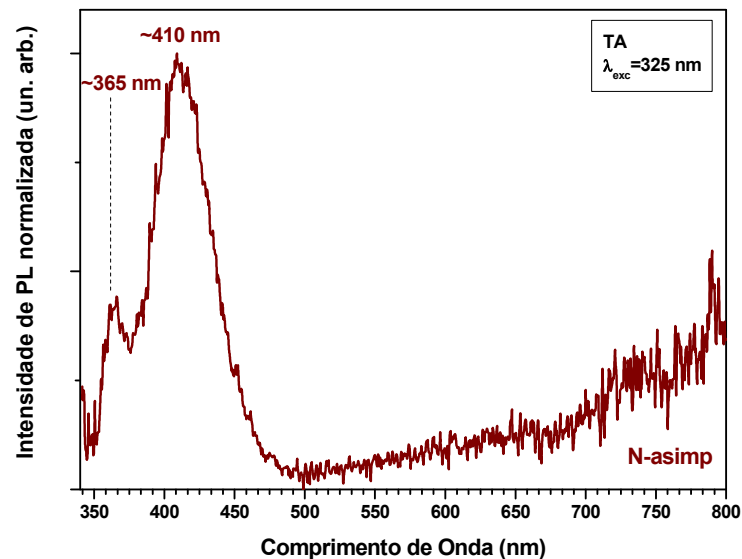


Figura 12 - Espectro de PL da amostra N-asimp (normalizado pelo seu máximo), à temperatura ambiente. Na região de menores energias, o aumento de intensidade refere-se às segundas ordens espectrais.

4.1.2. Fotoluminescência após tratamento térmico

A implantação iônica, por si só, não possibilita a ativação ótica dos íons TR^{3+} , como se verifica na Figura 12. Uma das formas de tornar ativa a luminescência produzida por estes íons é recorrendo a tratamentos térmicos. Este procedimento permite, ainda, a recuperação dos danos provocados pelo processo de implantação na rede cristalina [8, 71].

Na Figura 13.a) encontram-se representados os espectros de PL das amostras N-1000 e N-1200, à temperatura ambiente. Na Figura 13.b) apresenta-se espectros idênticos para as amostras R-1000 e R-1200. Em ambos os casos, a excitação foi realizada com energia abaixo do hiato energético do AlN. O tratamento térmico utilizado permite a ativação ótica dos íons Eu^{3+} . As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (600 – 615 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 – 635 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650 – 670 nm) são observadas em todas as amostras implantadas tratadas termicamente. A segunda é a mais intensa, verificando-se o máximo de intensidade sensivelmente aos 624 nm.

Para além das emissões intra- $4f^6$, as amostras N-1000 e N-1200 evidenciam a presença da banda B1. No caso da amostra N-1200, esta não é tão evidente, uma vez que se encontra sobreposta pela cauda da luz direta da excitação do laser. A posição da banda B1, nos nanofios, não se mantém constante, sugerindo que a implantação e o tratamento térmico têm uma influência direta no comportamento dos defeitos envolvidos. As amostras R-1000 e R-1200 não apresentam a banda B1.

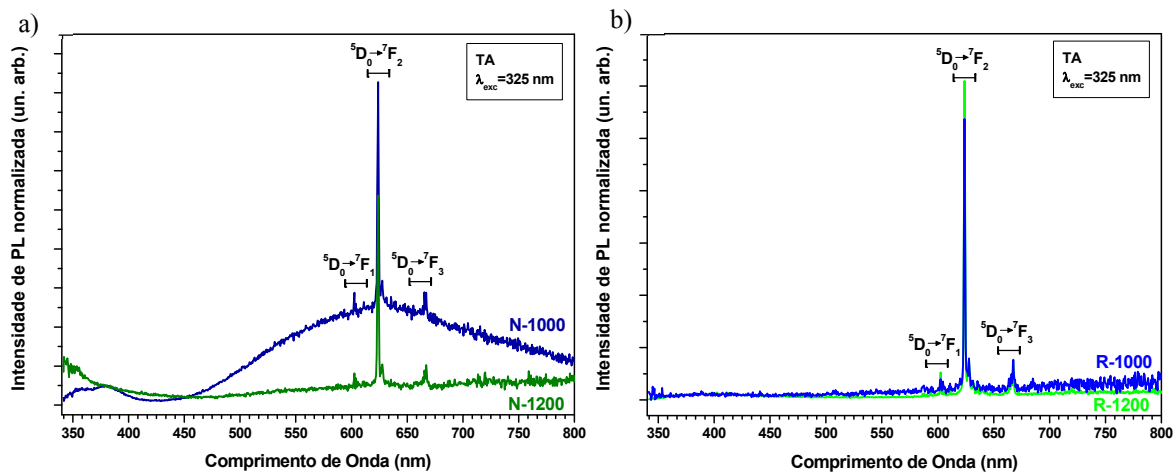


Figura 13 - Espectros de PL das amostras após tratamento térmico (normalizados pelo valor de intensidade registado aos 380 nm), à temperatura ambiente. Em a), relativo aos nanofios; em b), às camadas.

A amostra N-1000 exibe, ainda, uma banda de emissão larga não estruturada sobreposta à emissão do Eu^{3+} . A ausência desta banda nas amostras N-asgr e N-asimp sugere que esta recombinação é induzida/favorecida nos nanofios por defeitos produzidos durante a implantação iônica e o posterior tratamento térmico. Trabalhos anteriores reportaram a existência de uma banda semelhante para nanofios de GaN após implantação e tratamento térmico, relacionada com processos de recombinação de defeitos localizados, preferencialmente, à superfície [72, 73]. Comparativamente ao trabalho apresentado por Rodrigues e coautores [72], a banda da amostra N-1000 evidencia uma assimetria acentuada na região de menores energias sugerindo a presença de centros óticos

adicionais. Dessa forma, a presença de GaN na estrutura dos nanofios em estudo pode estar na origem da recombinação observada. A ausência desta banda na amostra N-1200 indicia que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, os defeitos que a originam são inibidos/extintos. As amostras R-1000 e R-1200 não apresentam esta banda, o que corrobora a ideia que estas podem ser originadas pela estrutura de GaN presente nos nanofios. A presença desta banda foi, também, mencionada em nanofios de GaN dopados com outras terras raras [72, 75].

4.1.3. Fotoluminescência intra-4f

Na Figura 14 são apresentados os espectros de alta resolução, obtidos a 14 K, na região espectral relativa às emissões intra-4f do íon Eu^{3+} , para as amostras N-1000, N-1200 e R-1200. A energia de excitação foi inferior à energia de hiato do AlN, tendo o sistema sido otimizado de forma a maximizar o sinal relativo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A transição induzida por dipolo elétrico forçado entre o estado $^5\text{D}_0$ e o multiplete $^7\text{F}_2$ é a mais intensa. Na Tabela 6, são identificadas as posições de cada máximo relativo às transições do Eu^{3+} , sendo feita a respetiva indexação aos estados envolvidos. Complementarmente, apresentam-se os valores reportados na literatura por Gruber *et al.* para cristais de AlN dopados com Eu^{3+} [10].

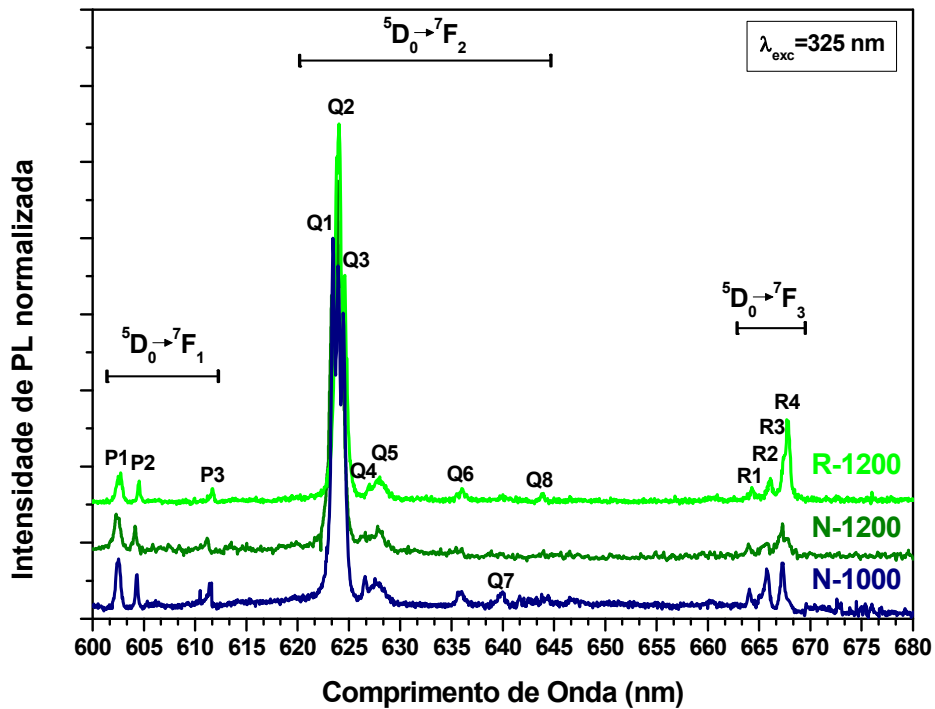


Figura 14 - Espectros (obtidos a 14 K), na região de emissão do Eu^{3+} , das amostras R-1200, N-1000 e N-1200 (normalizados pelo seu máximo). Foi realizado uma translação no eixo dos yy para permitir uma melhor visualização.

Magalhães e coautores reportaram a existência de um desvio do máximo de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos 622 nm, no GaN, para os 624 nm, no AlN [75]. Da mesma forma, a correspondência dos valores obtidos experimentalmente para as amostras N-1000 e N-1200 com a

amostra R-1200 e com os valores reportados por Gruber [10] sugere que os íons Eu^{3+} se encontram opticamente ativos na estrutura de AlN dos nanofios.

Tabela 6 – Associação dos picos observados nas amostras R-1200, N-1200 e N-1000 a 14 K. São apresentados os resultados do Gruber em camadas de AlN para comparação.

Transição	Pico	14 K	14 K	14 K	11 K
		R-1200 ($\pm 0,05$ nm)	N-1200 ($\pm 0,05$ nm)	N-1000 ($\pm 0,05$ nm)	AlN (Gruber [10])
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	P1	602,50	602,30	602,39	602,49
	P2	604,55	604,15	604,34	604,35
	P3	611,70	611,15	611,39	
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Q1	623,85	623,40	623,44	
	Q2	624,05	623,90	623,94	623,95
	Q3	624,60	624,23	624,44	624,49
	Q4	627,00	626,35	626,59	
	Q5	628,00	627,80	627,69	
	Q6	636,05	635,95	635,79	635,79
	Q7*	-	-	639,99	
	Q8*	643,95	643,95	643,79	
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	R1	664,30	663,45	664,04	664,03
	R2	666,10	665,80	665,84	665,74
	R3	667,35	666,95	667,29	667,33
	R4	667,75	667,30	667,94	

* - Elevado grau de incerteza devido à presença de artefactos nesta região espectral.

Como referido, nos materiais III-N, os íons TR^{3+} tendem a ocupar a posição do catião (ou muito próxima desta), favorecendo a obtenção do estado de carga trivalente. O campo cristalino local tem simetria C_{3v} . A ausência da transição proibida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e a dominância da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ corroboram a tal hipótese [12, 62].

Como a transição entre os singletos $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ não é observada, é necessário recorrer a outra para determinar o número de centros óticos. Para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e dependendo da simetria do campo cristalino, são esperadas no máximo cinco linhas de emissão, uma vez que o multipletto $^7\text{F}_2$ se pode desdobrar em $2J + 1 = 5$ níveis de Stark [10, 77–79]. Contudo, de acordo com a representação irredutível do grupo pontual C_{3v} , são esperadas apenas três linhas para esta transição

no AlN. Nas Figura 14 e 15 é possível observar mais linhas do que as expectáveis para um único centro ótico, o que implica a localização dos iões Eu^{3+} em mais do que uma posição na matriz ou na mesma posição mas com vizinhos próximos distintos [8].

As linhas de emissão definidas como Q7 e Q8 encontram-se numa região ambígua, no que concerne à sua origem, sendo, habitualmente, atribuídas às transições, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e/ou $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$. No entanto, não são observadas outras emissões provenientes do estado $^5\text{D}_1$, o que permite excluir a atribuição à última transição. A origem destes máximos pode, também, ser associada a artefactos do sistema experimental utilizado.

Os resultados experimentais mostram ligeiras diferenças entre os nanofios e as camadas no que respeita à localização das transições intra-4f do Eu^{3+} , o que sugere a existência de diferentes estados de tensão. A análise de Raman realizada na secção 4.2 confirma a existência de diferentes estados de tensão.

No caso do GaN, as medidas de espectroscopia ótica, reportadas na literatura, evidenciaram a existência de vários centros óticos de Eu^{3+} . Dois desses centros, designados por Eu1 e Eu2, assumem um papel dominante nas propriedades de luminescência do sistema. Em particular, o favorecimento/inibição destes diferentes centros óticos do Eu^{3+} no GaN com a energia de excitação [79] e com a temperatura do tratamento térmico foi previamente reportado [80]. Dessa análise, identifica-se que o centro Eu2 é apenas excitado com energia superior ao hiato do GaN, enquanto o Eu1 pode ser excitado não só com energia superior ao hiato, mas também com energia inferior a este [79]. Por outro lado, o centro Eu1 é favorecido para baixas temperaturas de tratamento térmico, sendo que, a contribuição do centro Eu2 aumenta para temperaturas mais elevadas [80]. Ambos os centros têm sido atribuídos a defeitos complexos envolvendo o ião em posição substitucional do catião, tendo como próximos-vizinhos lacunas de azoto ou de gálio, para o Eu1 e Eu2, respetivamente [81, 82]. Alternativamente, Roqan *et al.* sugeriu que o centro Eu2 pode estar associado ao ião Eu^{3+} substitucional isolado [83]. O centro Eu2 é o que exhibe maior intensidade sob injeção de corrente [82]. A Figura 15.a) apresenta o espectro dos dois centros Eu1 e Eu2 no GaN, com excitação superior e inferior ao hiato, obtido por Wang e colaboradores [79]. Como se identifica, a forma espectral e a intensidade relativa das transições entre os diferentes níveis de Stark variam, em concordância com o esperado para dois centros distintos. Refira-se ainda que, para além da observação da emissão do Eu^{3+} em camadas, nanofios de GaN implantados com Eu^{3+} e tratados termicamente a 1000 °C exibem como centro dominante o Eu1 [9, 72].

A apresentação dos resultados para o GaN torna-se particularmente relevante a título comparativo com o trabalho desenvolvido nesta dissertação no âmbito da emissão do Eu^{3+} nos nanofios de AlN. Como se comprova pela Figura 15.b), o espectro de PL relativo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para as amostras N-1000 e N-1200, sob excitação inferior ao hiato do AlN, evidencia alterações na forma espectral com a temperatura do tratamento térmico. A presença de dois centros óticos é, por isso mesmo, identificada. Mantendo a designação de Eu1 e Eu2 com base nas formas espectrais,

observa-se o oposto ao que é verificado no GaN, isto é, ambos são observados para excitação inferior ao hiato do AlN. Para além disso, o centro Eu2 é favorecido para temperaturas de tratamento térmico mais baixas e, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, a contribuição do Eu1 é maior. Se, tal como no GaN, estes centros estiverem relacionados com defeitos Eu^{3+} na vizinhança de lacunas de azoto ou do catião, os resultados sugerem uma dinâmica de rede distinta na promoção destes defeitos complexos, face ao tratamento térmico.

Paralelamente, no GaN, o centro Eu2 é o mais relevante sob condições de injeção de corrente [82]. Assim, o facto deste centro se formar a temperaturas mais baixas no AlN pode ser relevante para futuros desenvolvimentos de dispositivos eletroluminescentes a emitir no vermelho.

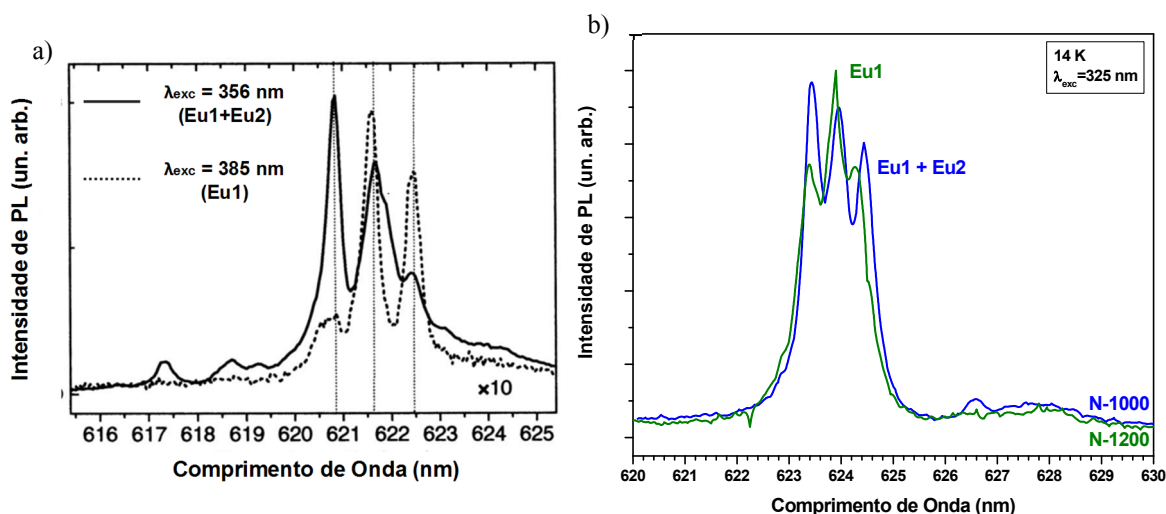


Figura 15 – Em a), o espetro dos centros Eu1 e Eu2 no GaN obtido por Wang e coautores [79]. Em b), espetros de PL das amostras N-1200 e N-1000 na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

4.1.4. Dependência da fotoluminescência com a temperatura

Na Figura 16 é apresentada a dependência da intensidade da fotoluminescência com a temperatura para as amostras R-1200, N-1200 e N-1000.

A banda B1 é visível nas amostras N-1200 e N-1000, especialmente a baixas temperaturas. O máximo destas bandas encontra-se aproximadamente a 375 nm. No caso da amostra N-1200, para além da diminuição da intensidade, há um desvio do máximo da banda para menores energias com o aumento da temperatura. Na amostra N-1000, a banda B1 tem uma contribuição de menor energia que não é observada para a N-1200. A extinção do defeito envolvido com a temperatura do tratamento térmico pode explicar a extinção desta emissão. Na amostra R-1200, a banda B1 parece estar ausente, no entanto, uma ampliação dessa região confirma a existência de uma banda, centrada perto dos 400 nm, ainda que muito pouco intensa quando comparada com as emissões do Eu^{3+} . Como reportado na literatura, lacunas de Al e complexos envolvendo O são os principais candidatos a estar na origem da banda B1 [56].

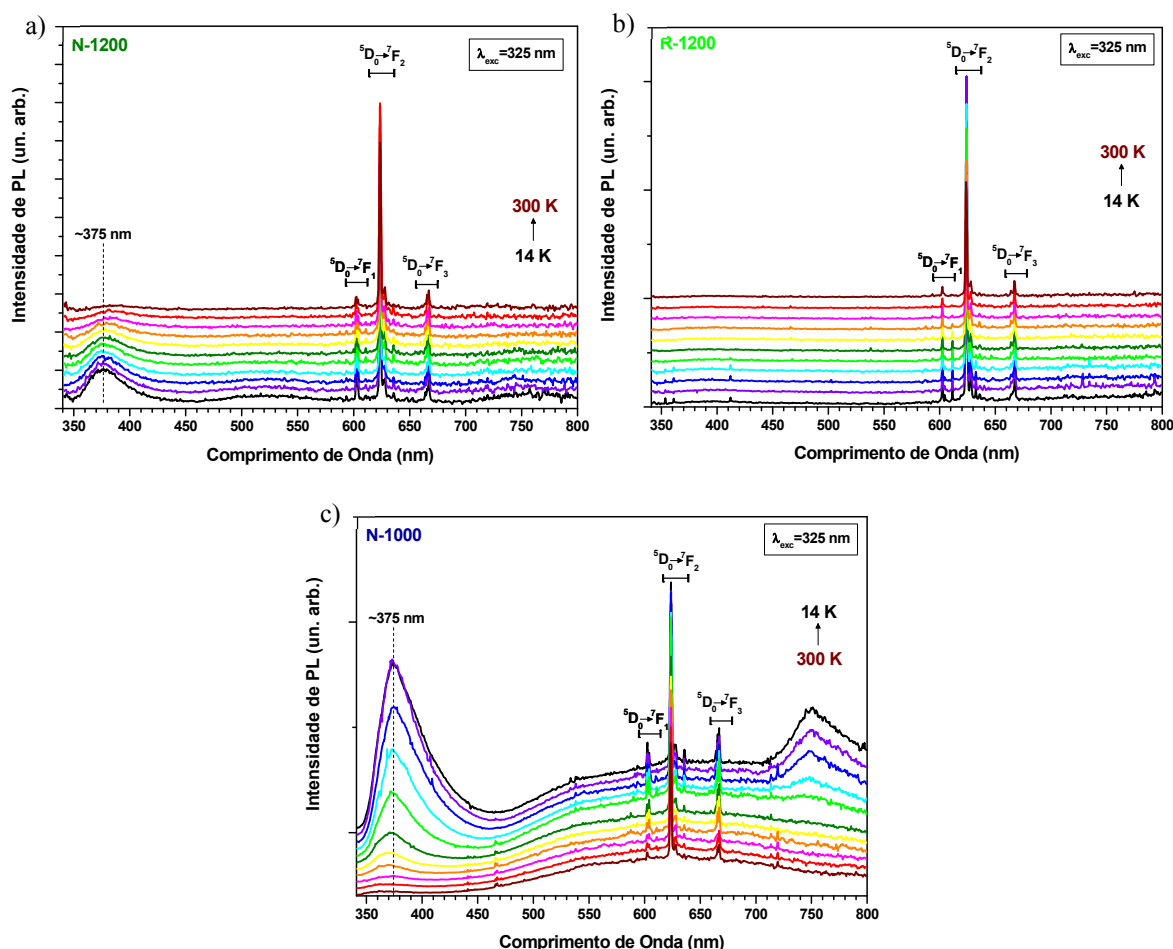


Figura 16 – Em a), b) e c) espectros de PL das amostras N-1200, R-1200 e N-1000, obtidos a diferentes temperaturas. Foi realizado uma translação no eixo dos yy para permitir uma melhor visualização.

A banda não estruturada na região amarelo/vermelho mencionada antes para a amostra N-1000 apresenta uma diminuição da intensidade com a temperatura. Rodrigues *et al.* reportaram um comportamento análogo de extinção térmica da luminescência para uma banda semelhante em nanofios de GaN [72]. Ainda que pouco intensa, regista-se, a baixa temperatura, uma banda de emissão centrada perto dos 550 nm na amostra N-1200. Esta surge numa posição semelhante da contribuição de maior energia da banda amarela/vermelha observada na amostra N-1000 e exibe uma diminuição análoga da intensidade com a temperatura análoga. A junção dos factos sugere a tentativa de atribuição feita na secção 4.1.2, nomeadamente associando a origem desta banda a defeitos nativos na estrutura GaN (ex. lacunas de Ga e/ou complexos).

Espetros de maior resolução, na região espectral 600 – 680 nm, das amostras anteriores, obtidos a 14 K e 300 K, são apresentados na Figura 17. A comparação espectral permite verificar que à temperatura ambiente a intensidade das emissões intra-4f do ião Eu^{3+} é sempre menor do que a registada a 14 K. Para além disso, a ampliação realizada permite observar que o aumento da temperatura conduz a um alargamento espectral e a alterações na intensidade relativa das linhas sugerindo que os diferentes centros óticos que compõem a emissão total, possuam diferentes

mecanismos de extinção térmica. Infere-se da Figura 17 que esta situação depende não só das estruturas estudadas, como também da temperatura utilizada no tratamento térmico.

Para as amostras N-1200 e R-1200, onde o tratamento térmico foi realizado a 1200 °C, a estrutura da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é semelhante. Contudo, a relação de intensidades relativas das transições entre os diferentes níveis de Stark é diferente quando se compara a emissão dos nanofios com a da camada. No caso da amostra N-1000, a forma espectral da transição global $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é distinta da observada para a amostra N-1200, indicando que, a baixas temperaturas, o centro ótico dominante na primeira amostra é o de maiores energias (Eu2). Nesta, a relação Eu1/Eu2 cresce de 14 K para a temperatura ambiente, como se infere da Figura 17.c). Esta observação sugere que os centros Eu1 e Eu2 do AlN têm mecanismos de extinção térmica distintos.

Na Figura 18 é apresentada a dependência com a temperatura da intensidade global relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que, como referido, corresponde a mais do que um centro ótico. Para cada temperatura, a intensidade foi obtida através do cálculo da área integrada da respetiva emissão, na região 620 – 630 nm. Foi realizada uma linha de base para remover qualquer contribuição de fundo.

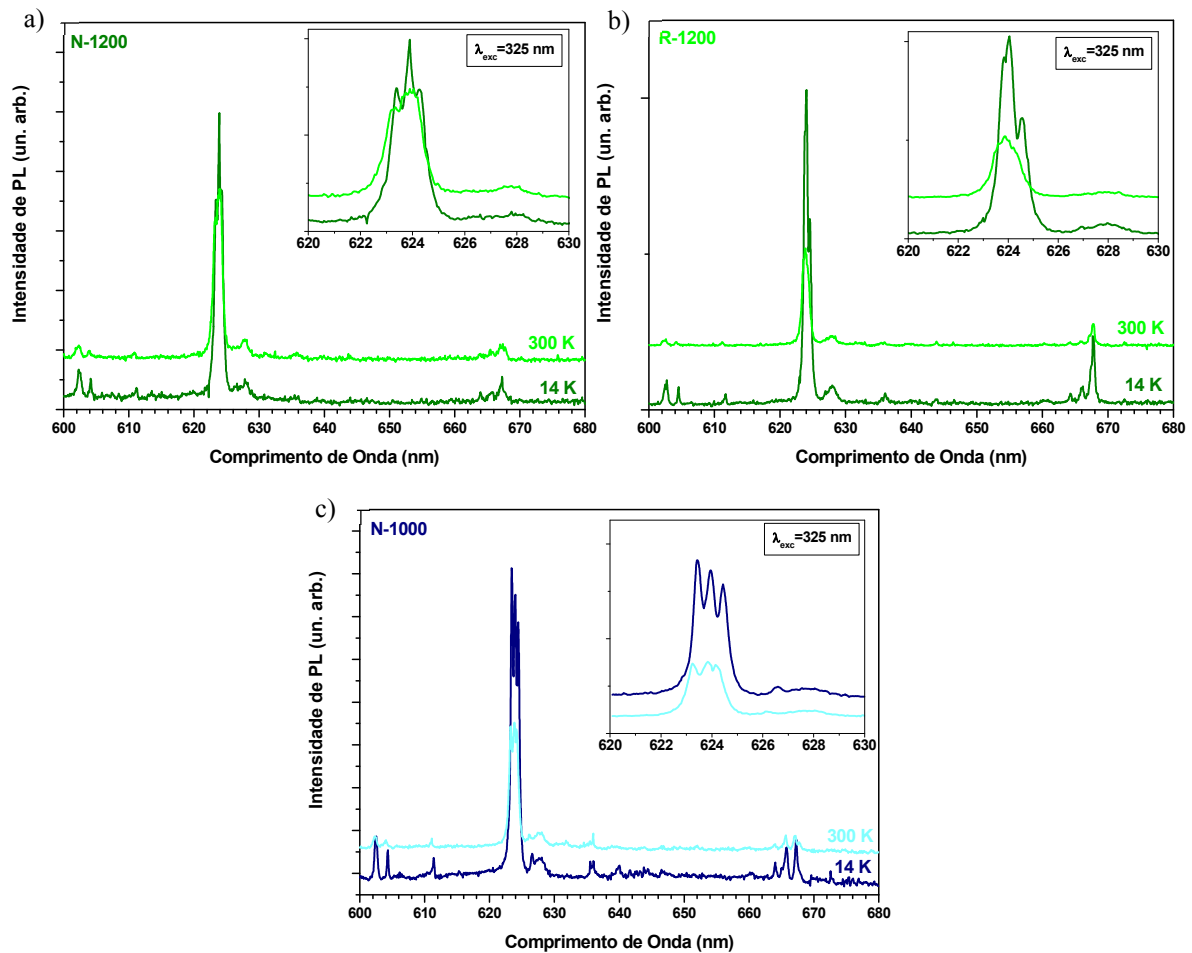


Figura 17 – Espectros obtidos a 14 K e a 300 K. Em a), amostra N-1200; em b), R-1200 e em c), N-1000. Foi realizada uma translação no eixo dos yy para facilitar a visualização. Para cada uma das amostras apresenta-se uma região ampliada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

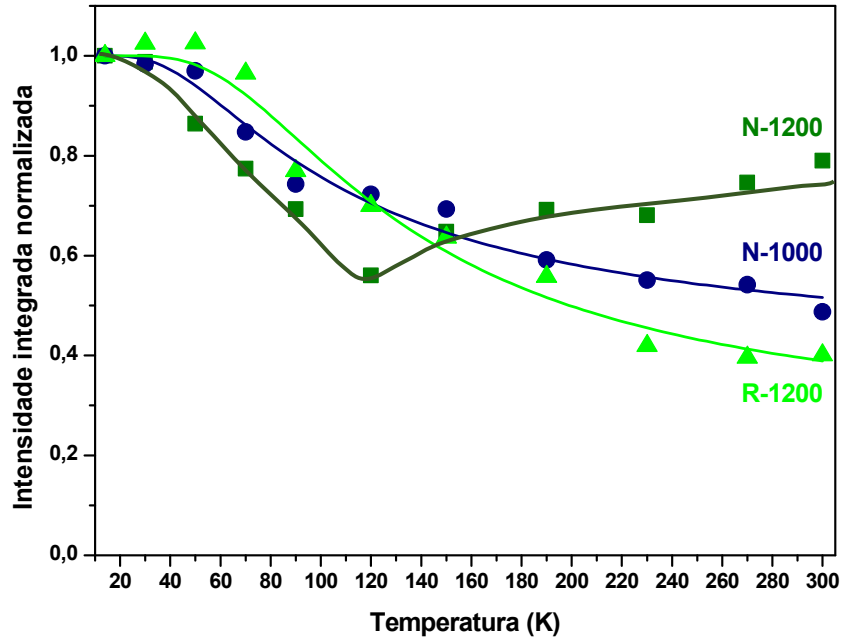


Figura 18 – Evolução da intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a temperatura, para as amostras N-1200, R-1200 e N-1000.

A evolução da intensidade da emissão do Eu^{3+} com a temperatura exibe comportamentos diferentes para as amostras em estudo. No caso das amostras N-1000 e R-1200 ocorre uma diminuição gradual da intensidade com o aumento da temperatura, justificada pelo aumento de processos não radiativos que competem com os radiativos. Na Figura 18 são apresentadas, a cheio, as linhas de tendência determinadas pela equação (3.5), sendo a probabilidade de transição não radiativa descrita por $1/\tau_{\text{nr}} = C \exp(-E_a/k_B T)$, onde C corresponde a um fator pré-exponencial, k_B e T correspondem à constante de Boltzmann e à temperatura absoluta, respetivamente, e E_a à energia de ativação para os processos não radiativos [84]. Refira-se, contudo, que, como a emissão corresponde à sobreposição de centros óticos e o valor de E_a mede, neste caso, o valor global, e não se pode associar o mesmo ao fenómeno de extinção térmica de um único centro. No entanto, a linha de tendência ajustada por este processo aos pontos experimentais permite evidenciar que a emissão global decresce com o aumento da temperatura e que a intensidade da emissão observada a 300 K quando comparada com a medida a 14 K é cerca de 40% para a amostra R-1200 e 50% para a N-1000. Para a amostra N-1200, a intensidade diminui na região de menores temperaturas (até 120 K), aumentando para temperaturas mais altas. Este comportamento sugere que, a partir de 120 K, a emissão global do Eu^{3+} seja povoada termicamente. Para este caso, a intensidade da emissão registada à temperatura ambiente é cerca de 80% do valor registado a 14 K. Esta corresponde ao dobro do valor medido nas camadas de referência e é também superior ao valor obtido para a amostra N-1000. Tal evidência revela que a utilização de nanofios de AlN implantados com $1 \times 10^{14} \text{ Eu/cm}^2$ e tratados termicamente em fluxo de azoto a 1200 °C potencia a relação

$I(TA)/I(14\text{ K})$ para a emissão intra iônica global, podendo ser vantajosa para o desenvolvimento de nano emissores à base de AlN na região laranja/vermelho.

4.1.5. Dependência da fotoluminescência com a potência de excitação

A Figura 19 apresenta a dependência da fotoluminescência das amostras N-1200, R-1200 e N-1000 com a potência de excitação. Os espectros foram obtidos a 14 K. Relativamente, às emissões intra- $4f^6$ é visível uma diminuição da intensidade para potências de excitação inferiores. A banda B1, observada nos nanofios, também exhibe um decréscimo da sua intensidade.

Na amostra N-1000 são identificados dois máximos ($\sim 360\text{ nm}$ e $\sim 375\text{ nm}$) na banda B1 para menores potências de excitação. Este facto sugere que para valores de potência de excitação superiores ocorra um efeito de saturação da recombinação excitónica do GaN, favorecendo a recombinação na gama de menores energias habitualmente atribuída a defeitos envolvendo impurezas de O [56].

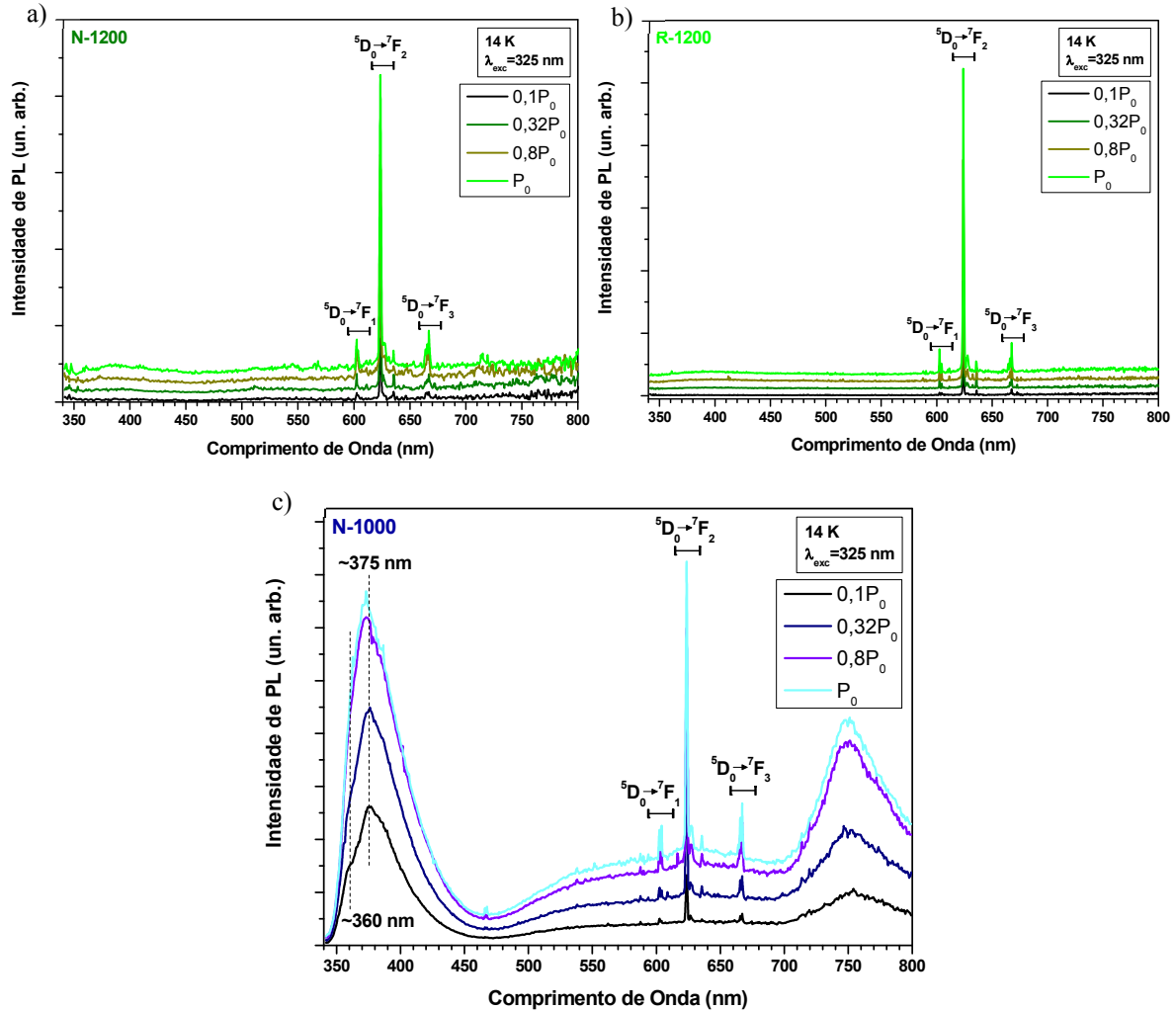


Figura 19 – Em a), b) e c) apresentam-se os espectros de PL das amostras N-1200, R-1200 e N-1000, obtidos sob diferentes potências de excitação (a 14 K). Foi realizado uma translação no eixo dos yy para permitir uma melhor visualização.

4.1.6. Excitação da fotoluminescência intra-4f

O estudo dos mecanismos preferenciais de excitação dos iões Eu^{3+} nos nanofios de AlN foi realizado através da técnica de PLE. Na Figura 20 são apresentados os espectros de PLE, à temperatura ambiente, das amostras N-1000 e N-1200 com a emissão monitorizada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Para esta temperatura, os mecanismos de excitação são os mesmos, em concordância com o facto do centro Eu1 ser dominante para ambas as amostras. São visíveis duas bandas com máximos aos ~ 270 nm e aos ~ 370 nm. Adicionalmente, observam-se bandas muito pouco intensas na região associada a transições do Eu^{3+} para níveis de energia superior: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~ 398 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (~ 413 nm). O mecanismo de excitação preferencial ocorre através da banda de absorção centrada aos ~ 270 nm. Wang e coautores referiram a existência de duas bandas, em camadas de AlN, para comprimentos de onda semelhantes aos observados nos nanofios [85]. Estas bandas apresentam, segundo o mesmo autor, um carácter excitónico, através da sua ligação a defeitos relacionados com o ião Eu^{3+} . Dessa forma, a captura do excitão, pode excitar a camada 4f do Eu^{3+} e promover a emissão intra-4f [85]. Lozykowski também reportou bandas, nesta região de energias, responsáveis pelo povoamento dos níveis do Eu^{3+} envolvidos na transição monitorizada [5]. O mecanismo de excitação proposto por este é análogo ao que foi apresentado por Wang. A banda aos ~ 370 nm pode também estar relacionada, com a já mencionada, região excitónica do GaN.

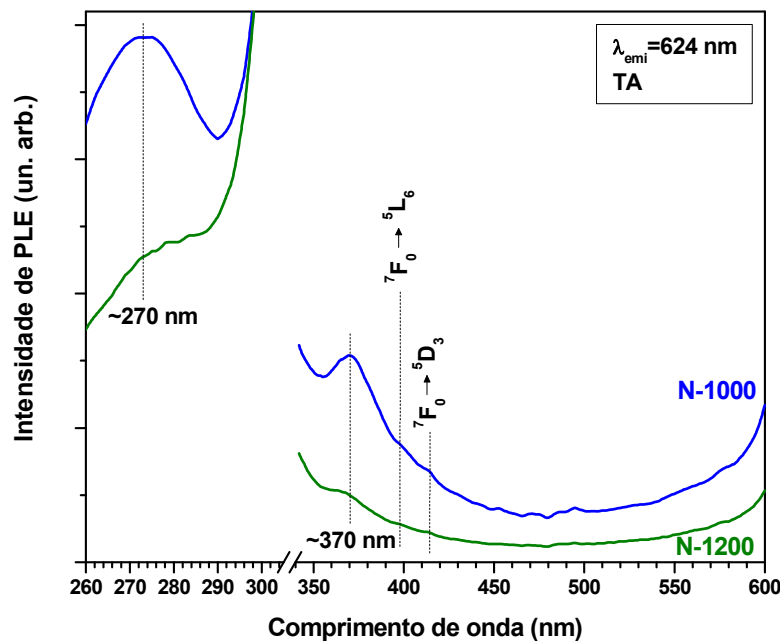


Figura 20 – Espectros de PLE das amostras N-1000 e N-1200, monitorizados a 624 nm e obtidos à temperatura ambiente.

Como foi observado na Figura 13, a amostra N-1000 apresenta, na região monitorizada, uma banda larga não estruturada sobreposta à emissão do Eu^{3+} . Consequentemente, o espectro de PLE desta amostra reflete não só os mecanismos de povoamento do Eu^{3+} como também dessa banda não estruturada. O aumento da intensidade de PLE na região excitónica do GaN sugere, tal como

discutido anteriormente, que a mesma possa ser oriunda dessa matriz na estrutura dos nanofios. Contudo, como a mesma banda de PLE é visível na amostra N-1200, na qual a banda larga de emissão está ausente, coloca-se a hipótese de que a emissão do ião seja povoada através do GaN em ambas as amostras. Tal como reportado por Wang [85], o mecanismo de excitação do Eu^{3+} relacionado com esta banda, pode ter carácter excitónico através da sua ligação a defeitos envolvendo o ião de terra rara.

4.2. Espetroscopia de Raman

4.2.1. Comportamento com a energia de excitação

Os nanofios de AlN foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de Raman. Com o objetivo de obter informação sobre o perfil dos nanofios foram utilizadas três linhas de excitação distintas: 325 nm, 442 nm e 532 nm. Os espectros de Raman da amostra N-asgr, obtidos com as três linhas de excitação, são apresentados na Figura 21.a). O espectro do substrato de Si, obtido com excitação aos 442 nm, é exibido para comparação. O esquema da Figura 21.b) pretende ilustrar uma estimativa da profundidade de penetração ($\delta_p = 1/2\alpha(\lambda)$) de cada uma das linhas nos nanofios estudados. Nesta estimativa, foram considerados valores de $\alpha(\lambda)$ reportados para o AlN [86], GaN [87] e Si [88].

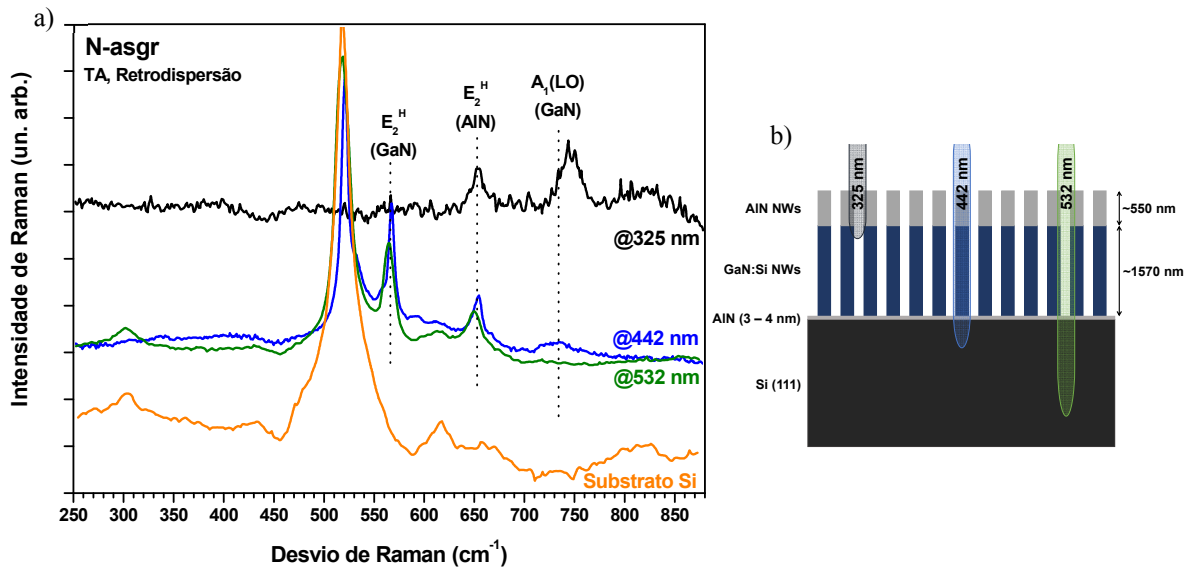


Figura 21 – Em a), espectros de Raman da amostra N-asgr com diferentes linhas de excitação e do substrato de Si com excitação aos 442 nm, na configuração de retrodispersão (em escala logarítmica). Em b), esquema representativo da profundidade de penetração de cada uma das linhas de excitação.

Nos espectros da Figura 21.a) é possível identificar a presença de modos vibracionais associados ao GaN, E_2^H e $A_1(\text{LO})$, e ao AlN, E_2^H . As posições dos modos para as diversas linhas de excitação são indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Posição dos modos observados na amostra N-asgr, em cm^{-1} , para as várias linhas de excitação utilizadas. O erro experimental considerado é 1 cm^{-1} .

	$E_2^H - \text{GaN}$	$A_1(\text{LO}) - \text{GaN}$	$E_2^H - \text{AlN}$
$\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$	—	744	653
$\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$	568	736	655
$\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$	565	—	651

O comportamento do modo E_2^H fornece informação relativamente ao estado de tensão da amostra. Assim, o desvio da posição deste modo, quer para o GaN, quer para o AlN, indica uma variação da tensão ao longo do eixo de crescimento dos nanofios [89, 90]. Para 325 nm, a excitação é ressonante com o GaN, o que favorece a intensidade dos modos $A_1(\text{LO})$ face aos modos E_2 do GaN. Além do mais, sendo menos penetrante, a contribuição do GaN é menor que a do AlN, o que explica a ausência do modo E_2^H .

O modo $A_1(\text{LO})$ é registado a 744 cm^{-1} e a 736 cm^{-1} para as linhas 325 nm e 442 nm, não sendo observado com a outra excitação utilizada. Os valores de frequência são compatíveis com a mistura dos modos LO (A_1 e E_1), que podem ocorrer devido ao desalinhamento entre o feixe incidente e os eixos do cristal [69]. Além disso, ambos os modos são sensíveis à concentração de portadores de carga livres, devido à interação do campo eletromagnético provocado por estes com os fonões da rede, interação fonão-plasmão. Esta é conhecida por desviar a linha de Raman para maiores frequências e provocar um alargamento desta com o aumento da densidade de portadores [91]. Como a estrutura de GaN foi dopada com Si (dopagem tipo-n), uma outra explicação possível para o desvio observado é a existência de uma variação da densidade de portadores livres ao longo dos nanofios.

A comparação dos espectros obtidos para a amostra N-asgr com o do substrato de Si revela que para maiores comprimentos de onda, a contribuição do sinal do substrato é maior.

4.2.2. Influência da implantação e do tratamento térmico

Na Figura 22 comparam-se os espectros de Raman relativos às amostras N-asgr, N-asimp, N-1000 e N-1200. Estes espectros foram obtidos com a linha de excitação de 442 nm. A curva da DOS de fonões obtida por Davydov para uma amostra de AlN implantada com Er^{3+} [27] encontra-se sobreposta, para inferir acerca de possíveis danos provocados pela implantação iónica na rede cristalina. Independentemente da implantação e do tratamento térmico é observado o modo E_2^H do GaN (exceto quando o tratamento térmico é realizado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) e do AlN. A posição dos modos observados para cada uma das amostras é identificada na Tabela 8. De referir a presença, de linhas de Raman atribuídas a modos de vibração relacionados com o substrato de Si.

Tabela 8 – Posição dos modos observados, em cm^{-1} , para os nanofios e para as camadas de referência, com excitação aos 442 nm. O erro experimental associado é 1 cm^{-1} .

Nanofios			Camadas			
E_2^H (GaN)		E_2^H (AlN)	E_2^L		E_2^H	$A_1(\text{LO})$
N-asgr	568	655	R-asgr	249	662	892
N-asimp	568	650	R-asimp	250	663	893
N-1000	568	653	R-1000	250	663	892
N-1200	—	654	R-1200	250	663	892

Os processos de 1ª ordem mantêm-se dominantes mesmo após a implantação realizada, indicando que esta não danifica profundamente a estrutura cristalina. Os nanofios de AlN apresentam elevada resistência à implantação iónica.

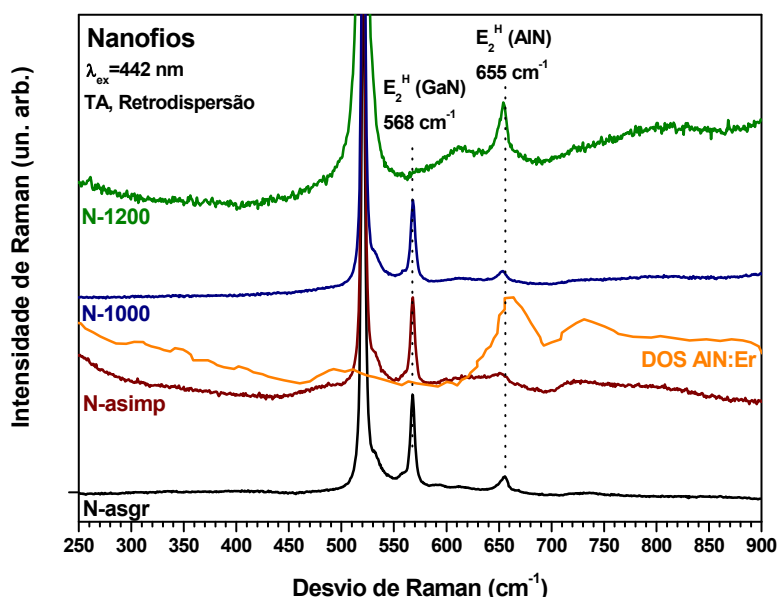


Figura 22 – Espectros de Raman dos nanofios antes e após implantação e tratamentos térmicos, obtidos com a linha de excitação de 442 nm. A linha aproximadamente aos 520 nm corresponde a um modo de vibração do substrato de Si.

Nos nanofios, o modo E_2^H do GaN não sofre alterações com a implantação e com o tratamento térmico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Este facto corrobora a hipótese sugerida na secção 4.1.3, de que a implantação ocorre apenas na estrutura de AlN, não afetando o GaN. O facto deste se encontrar, dentro do erro experimental, na posição indicada na Tabela 3, sugere uma relaxação do GaN, no que concerne à existência de tensões. A diminuição drástica da intensidade deste modo para a amostra tratada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ é ambígua, sendo referidas duas sugestões para esta ocorrência: (1) a incidência do laser pode ocorrer numa região onde os nanofios estão inclinados relativamente ao feixe incidente, sendo apenas registado sinal proveniente do AlN e do substrato de Si; (2) pode dar-se o caso de existir um aumento da desordem na estrutura de GaN tendo como consequência a não deteção dos

fonões do GaN. O modo E_2^H do AlN, por sua vez, apresenta desvios para menores frequências face aos valores reportados na literatura, indicando a existência de tensões expansivas provocadas pelo maior parâmetro de rede a do GaN. Este sofre alterações quer na frequência, quer na largura a meia altura (FWHM) com a implantação e com o tratamento térmico. A evolução destes parâmetros é representada na Figura 23. Desta é possível constatar que o tratamento térmico a temperaturas superiores permite uma recuperação parcial das características do modo original, isto é, da amostra *as-grown*. A presença destes modos indica um alinhamento dos nanofios segundo o eixo- c .

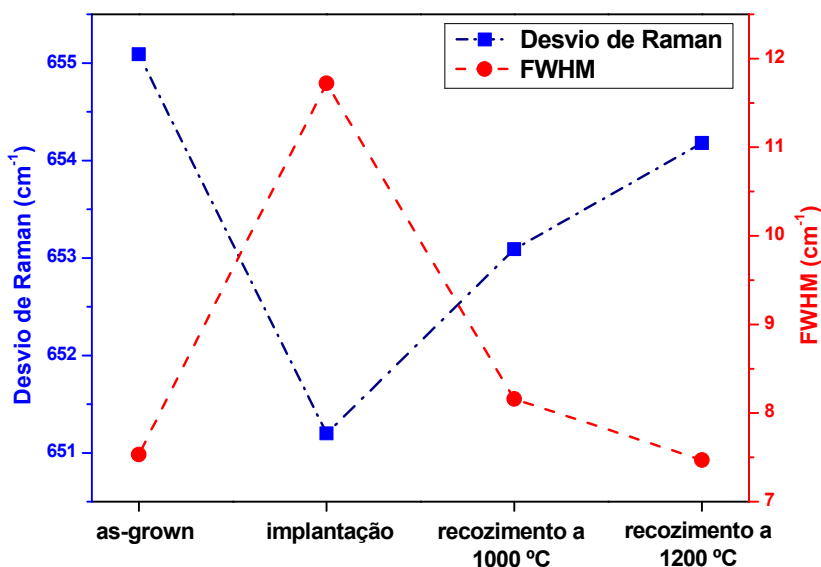


Figura 23 – Evolução do desvio de Raman e da FWHM do modo E_2^H do AlN nos nanofios.

Para além destes modos, uma ampliação na região $530 - 650 \text{ cm}^{-1}$, Figura 24, permite observar modos não permitidos na configuração utilizada, nomeadamente os modos $A_1(\text{TO})$ e $E_1(\text{TO})$, relativos ao GaN, e $A_1(\text{TO})$, do AlN. Três possíveis explicações para este facto são: (1) a existência de um ligeiro desalinhamento dos nanofios ao longo do eixo- c favorecido pelo processo de implantação, (2) a quebra de alguns nanofios e (3) o ângulo sólido das lentes utilizadas no microscópio de Raman pode permitir a coleção de sinal proveniente de outras configurações [15].

Na Figura 25 comparam-se os espectros de Raman relativos às camadas de AlN antes e após implantação e tratamento térmico. Estes espectros foram obtidos com a linha de excitação de 442 nm. Tal como no espectro de Raman dos nanofios, sobrepôs-se a curva da DOS de fonões obtida por Davydov para uma amostra de AlN implantada com Er^{3+} [27], para estudar a possibilidade de serem provocados danos pela implantação iónica na rede cristalina. Da observação da Figura 25, constata-se a presença de todos os modos, relativos ao AlN, permitidos segundo a geometria de dispersão utilizada: E_2^L , E_2^H e $A_1(\text{LO})$. A frequência destes modos é indicada na Tabela 8.

A implantação não provoca alterações significativas no espectro de Raman das camadas, mantendo-se os processos de 1ª ordem dominantes. Este facto sugere uma elevada resistência das camadas de AlN à implantação iónica. Lorenz e coautores [11] já tinham reportado esta característica

em camadas de AlN crescidas em substratos de Al_2O_3 e implantadas em condições semelhantes às amostras estudadas no âmbito desta dissertação.

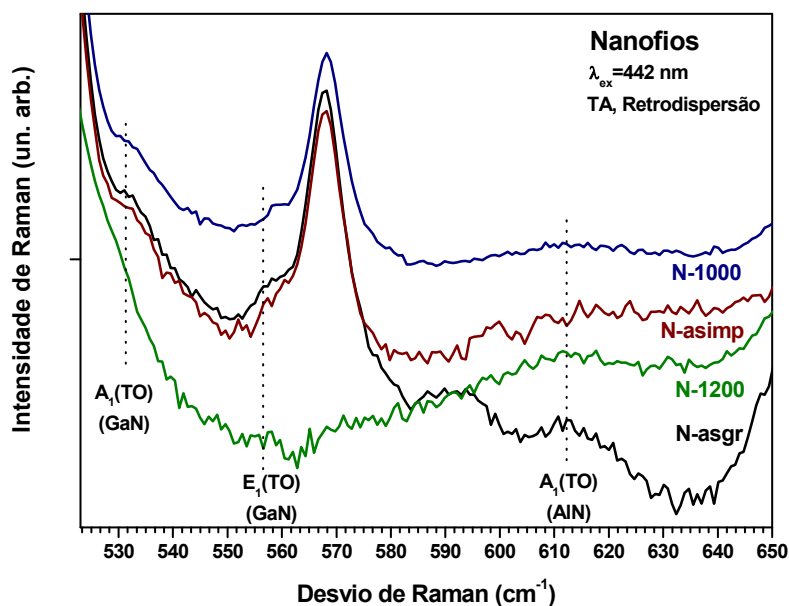


Figura 24 – Espectro de Raman dos nanofios antes e após tratamentos térmicos, na região espectral 530 – 650 cm^{-1} , com excitação aos 442 nm. O espectro é apresentado em escala logarítmica para permitir uma melhor visualização dos modos indicados.

Não é verificado qualquer desvio em frequência, fora do erro experimental, dos modos vibracionais, indiciando que, dentro do volume de análise permitido pela profundidade de penetração da linha 442 nm, a rede cristalina original não é afetada significativamente pela implantação e pelos tratamentos térmicos posteriores. Ainda assim, a comparação com os valores registados na Tabela 3 indica a existência de tensões compressivas.

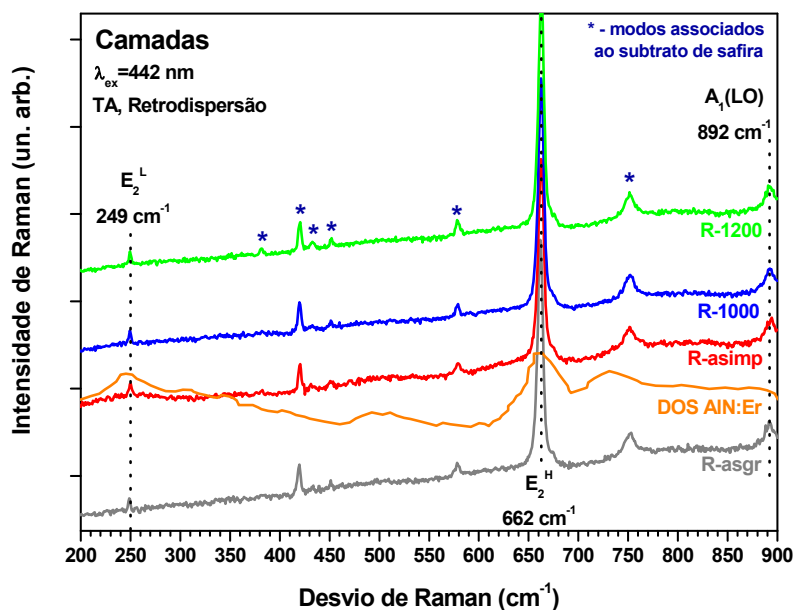


Figura 25 – Espectros de Raman das camadas de AlN antes e após implantação e tratamentos térmicos, obtidos com a linha de excitação 442 nm. Os asteriscos representam vibrações associadas ao substrato de safira.

5. Conclusão e trabalho futuro

Nesta dissertação foram estudadas propriedades óticas e estruturais de camadas e nanofios de AlN implantados com Eu^{3+} , com o objetivo de avaliar a sua potencialidade em aplicações na área da optoelectrónica.

As amostras foram caracterizadas através das técnicas de PL, PLE e Raman. As emissões intra- $4f^6$ são visíveis nas camadas e nos nanofios de AlN implantados e sujeitos a posterior tratamento térmico. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a dominante em todas as amostras. Quando comparado com as camadas, os nanofios apresentam uma menor extinção da intensidade da luminescência com a temperatura. A razão entre a intensidade a 300 K e a 14 K é aproximadamente 40% para a amostra R-1200. Para as amostras N-1000 e N-1200 é cerca de 50% e 80%, respetivamente. No intervalo de temperaturas estudado, as amostras R-1200 e N-1000 revelam um decréscimo gradual da intensidade global da emissão. Por sua vez, o comportamento na amostra N-1200 pode ser justificado por uma extinção térmica da emissão intra iónica até 120 K, sendo os centros termicamente povoados para temperaturas mais altas.

Os espectros de PL de alta resolução registados para os nanofios, indicam a existência de mais do que um centro ótico de Eu^{3+} nas amostras. Por analogia com a forma espectral da emissão do európio no GaN, os dois centros óticos maioritários no AlN foram designados por Eu1 e Eu2. No caso em estudo e na gama espectral analisada, ambos os centros são excitados abaixo da energia de hiato do AlN. O efeito da temperatura de tratamento térmico na emissão intra iónica nos nanofios permite concluir que, contrariamente ao que se passa no GaN, o centro Eu2 surge como sendo dominante para baixas temperaturas de recozimento (1000 °C) e o centro Eu1 para a temperatura de recozimento mais alta (1200 °C). Da análise da dependência da emissão intra iónica entre 14 K e a temperatura ambiente, verifica-se também que a contribuição dos dois centros é distinta, sendo que, para altas temperaturas, a contribuição do centro Eu1 é superior.

Simultaneamente, são identificadas bandas de emissão largas e não estruturadas relacionadas com a matriz de AlN. No caso da amostra N-1000, foi identificado um favorecimento de uma banda, sobreposta às emissões do Eu^{3+} , após implantação e tratamento térmico. A sua forma espectral, mecanismos de excitação e evolução da intensidade com a temperatura sugerem que a mesma tenha origem na matriz de GaN dos nanofios. Foram observadas, ainda, outras bandas, nomeadamente na região azul, quer nos nanofios quer nas camadas. Estas foram tentativamente correlacionadas com defeitos nativos no AlN e com a região excitónica na matriz de GaN (esta última apenas nos nanofios).

O tratamento térmico e a implantação introduzem diferentes estados de tensão nos nanofios de AlN. No entanto, não existe uma ativação clara de processos de Raman de 2ª ordem, confirmando uma elevada resistência da rede de AlN aos danos gerados por implantação iónica.

Esta dissertação revela a possibilidade de nanofios de AlN implantados com Eu^{3+} serem utilizados no desenvolvimento de nano emissores à base de nitretos na região vermelha.

Nomeadamente, fazendo usufruto da utilização do centro Eu2 que nestas matrizes se forma a uma temperatura mais baixa do que no GaN. Refira-se que no GaN este é o centro dominante sob injeção elétrica.

Embora preliminar, este trabalho é inovador no sentido em que foi estudado, pela primeira vez, o efeito da dopagem de nanofios de AlN com Eu^{3+} , tendo sido observadas transições bem definidas entre os diferentes níveis de Stark nesta matriz. Tal facto, permitiu de forma não ambígua, associar a presença de diferentes centros óticos de Eu^{3+} no AlN. Potenciar a utilização destas estruturas no desenvolvimento de dispositivos emissores no vermelho requer, ainda assim, a realização de estudos adicionais que permitam consolidar as conclusões deste estudo e perspetivar melhorias de desempenho. Será assim de interesse, obter informação adicional sobre o comportamento dos centros Eu1 e Eu2: para uma gama mais alargada de temperaturas de recozimento térmico; sob variações da temperatura de implantação (implantação a altas temperaturas); sob excitação para energias superiores ao hiato do AlN e mecanismos de povoamento através do GaN, possibilitando uma excitação mais eficiente; sob influência de diferentes tipos de defeitos e quais se encontram na origem dos mecanismos de povoamento térmico do centro Eu1 com o aumento da temperatura; sob injeção elétrica e se, tal como no GaN, o centro Eu2 é favorecido nos dispositivos optoelectrónicos. Estes passos futuros, conjuntamente com a realização de estudos semelhantes com a introdução de outros iões TR^{3+} nos nanofios de AlN, permitirão inferir quanto às potencialidades destes iões no desenvolvimento de nano emissores do ultravioleta ao infravermelho.

Referências

- [1] A. J. Steckl e J. M. Zavada, «Optoelectronic Properties and Applications of Rare-Earth-Doped GaN», *MRS Bulletin*, vol. 24, n. 9, pp. 33–38, 2013.
- [2] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, e Y. Fujiwara, «Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection», *Applied Physics Express*, vol. 2, n. 7, pp. 2–4, 2009.
- [3] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, e Y. Le Guillou, «Luminescence of erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials», *Electronics Letters*, vol. 25, n. 11, pp. 718–719, 1989.
- [4] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, e A. J. Steckl, «Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN», *Applied Physics Letters*, vol. 75, n. 9, pp. 1189–1191, 1999.
- [5] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak, A. Bensaoula, e O. Monteiro, «Luminescence and excitation mechanism of Pr, Eu, Tb and Tm ions implanted into AlN», *Microelectronics Journal*, vol. 36, n. 3–6, pp. 453–455, 2005.
- [6] J. Heikenfeld, D. S. Lee, M. Garter, R. Birkhahn, e A. J. Steckl, «Low-voltage GaN : Er green electroluminescent devices», *Applied Physics Letters*, vol. 76, n. 11, pp. 1365–1367, 2000.
- [7] D. S. Lee e A. J. Steckl, «Enhanced blue and green emission in rare-earth-doped GaN electroluminescent devices by optical photopumping», *Applied Physics Letters*, vol. 81, n. 13, pp. 2331–2333, 2002.
- [8] K. O'Donnell e V. Dierolf, Eds., *Rare Earth Doped III-Nitrides for Optoelectronic and Spintronic Applications*, 1.^a ed., vol. 124. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
- [9] J. Rodrigues, M. F. Leitão, J. F. C. Carreira, N. Ben Sedrine, N. F. Santos, M. Felizardo, T. Auzelle, B. Daudin, E. Alves, A. J. Neves, M. R. Correia, F. M. Costa, K. Lorenz, e T. Monteiro, «Spectroscopic Analysis of Eu³⁺ Implanted and Annealed GaN Layers and Nanowires», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n. 31, pp. 17954–17964, 2015.
- [10] J. B. Gruber, U. Vetter, T. Taniguchi, G. W. Burdick, H. Hofsäss, S. Chandra, e D. K. Sardar, «Spectroscopic analysis of Eu³⁺ in single-crystal hexagonal phase AlN», *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n. 2, pp. 1–7, 2011.
- [11] K. Lorenz, S. Magalhães, E. Alves, M. Peres, T. Monteiro, A. J. Neves, e M. Boćkowski, «High temperature annealing of Europium implanted AlN», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n. 19, pp. 2907–2910, 2010.
- [12] M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares, A. J. Neves, T. Monteiro, K. Lorenz, e E. Alves, «Optical and structural studies in Eu-implanted AlN films», *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, n. 4–6, pp. 537–544, 2006.

- [13] O. Ambacher, «Growth and applications of Group III-nitrides», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, n. 20, pp. 2653–2710, 1998.
- [14] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, e C. Wetzel, Eds., *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, 1.^a ed. Londres, Reino Unido: Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [15] H. Harima, «Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, n. 38, pp. 967–993, 2002.
- [16] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, e R. Van Overstraeten, «III-nitrides: Growth, characterization, and properties», *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n. 3, pp. 965–1006, 2000.
- [17] T. Yao e S.-K. Hong, Eds., *Oxide and Nitride Semiconductors*, 1.^a ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [18] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, 1.^a ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009.
- [19] M. Razeghi e M. Henini, Eds., *Optoelectronic Devices: III Nitrides*, 1.^a ed. Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2004.
- [20] M. S. Shur e R. F. Davis, *GaN-Based Materials and Devices*, 1.^a ed., vol. 33. Singapura: World Scientific, 2004.
- [21] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 2.^a ed. Hoboken, Nova Jérσία: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [22] D. Fritsch, H. Schmidt, e M. Grundmann, «Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN», *Physical Review B*, vol. 67, n. 23, pp. 1–13, 2003.
- [23] M. Suzuki, T. Uenoyama, e A. Yanase, «First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN», *Physical Review B*, vol. 52, n. 11, pp. 8132–8139, 1995.
- [24] S. Nakamura e G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, 1.^a ed. Berlim, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [25] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, e L. R. Ram-Mohan, «Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys», *Journal of Applied Physics*, vol. 89, n. 11, pp. 5815–5875, 2001.
- [26] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, e S. P. S. Porto, «First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals», *Physical Review*, vol. 181, n. 3, pp. 1351–1363, 1969.
- [27] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, a N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, a P. Mirgorodsky, e R. a Evarestov, «Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN», *Physical Review B*, vol. 58, n. 19, pp. 12899–12907, 1998.

- [28] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, e M. Geoghegan, Eds., *Nanoscale Science and Technology*, 1.^a ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [29] G. Steude, B. K. Meyer, A. Göldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, e I. Akasaki, «Optical investigations of AlGaIn on GaN epitaxial films», *Applied Physics Letters*, vol. 74, n. 17, pp. 2456–2458, 1999.
- [30] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, 1.^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos da América: Cambridge University Press, 2007.
- [31] L. Bergman e J. L. McHale, Eds., *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*, 1.^a ed. Boca Raton, Estados Unidos da América: CRC Press, 2011.
- [32] P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4.^a ed. Estugarda, Alemanha: Springer, 2010.
- [33] J. G. Solé, L. E. Bausá, e D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1.^a ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [34] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 1.^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos da América: Oxford University Press, 2001.
- [35] T. Koppe, H. Hofsäss, e U. Vetter, «Overview of band-edge and defect related luminescence in aluminum nitride», *Journal of Luminescence*, vol. 178, n. 37, pp. 267–281, 2016.
- [36] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3.^a ed. Hoboken, Nova Jérsea, Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [37] E. Silveira, J. A. Freitas, O. J. Glembocki, G. A. Slack, e L. J. Schowalter, «Excitonic structure of bulk AlN from optical reflectivity and cathodoluminescence measurements», *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 71, n. 4, pp. 1–4, 2005.
- [38] T. Onuma, T. Shibata, K. Kosaka, K. Asai, S. Sumiya, M. Tanaka, T. Sota, A. Uedono, e S. F. Chichibu, «Free and bound exciton fine structures in AlN epilayers grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy», *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n. 2, pp. 1–7, 2009.
- [39] B. N. Pantha, N. Nepal, T. M. Al Tahtamouni, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Correlation between biaxial stress and free exciton transition in AlN epilayers», *Applied Physics Letters*, vol. 91, n. 12, pp. 10–13, 2007.
- [40] A. Sedhain, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Valence band structure of AlN probed by photoluminescence», *Applied Physics Letters*, vol. 92, n. 4, pp. 1–3, 2008.
- [41] M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, Z. Sitar, R. Dalmau, J. Xie, S. Mita, e R. Goldhahn, «Sharp bound and free exciton lines from homoepitaxial AlN», *Physica Status Solidi (A)*, vol. 208, n. 7, pp. 1520–1522, 2011.
- [42] Z. Bryan, I. Bryan, M. Bobea, L. Hussey, R. Kirste, Z. Sitar, e R. Collazo, «Exciton transitions and oxygen as a donor in m-plane AlN homoepitaxial films», *Journal of Applied Physics*, vol.

- 115, n. 13, pp. 1–5, 2014.
- [43] M. L. Nakarmi, N. Nepal, C. Ugolini, T. M. Altahtamouni, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Correlation between optical and electrical properties of Mg-doped AlN epilayers», *Applied Physics Letters*, vol. 89, n. 15, pp. 10–13, 2006.
 - [44] N. Nepal, M. L. Nakarmi, K. B. Nam, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Acceptor-bound exciton transition in Mg-doped AlN epilayer», *Applied Physics Letters*, vol. 85, n. 12, pp. 2271–2273, 2004.
 - [45] N. Nepal, M. L. Nakarmi, H. U. Jang, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Growth and photoluminescence studies of Zn-doped AlN epilayers», *Applied Physics Letters*, vol. 89, n. 19, pp. 2004–2007, 2006.
 - [46] A. Sedhain, T. M. Al Tahtamouni, J. Li, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Beryllium acceptor binding energy in AlN», *Applied Physics Letters*, vol. 93, n. 14, pp. 1–3, 2008.
 - [47] E. Silveira, J. A. Freitas, M. Kneissl, D. W. Treat, N. M. Johnson, G. A. Slack, e L. J. Schowalter, «Near-bandedge cathodoluminescence of an AlN homoepitaxial film», *Applied Physics Letters*, vol. 84, n. 18, pp. 3501–3503, 2004.
 - [48] A. Sedhain, L. Du, J. H. Edgar, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «The origin of 2.78 eV emission and yellow coloration in bulk AlN substrates», *Applied Physics Letters*, vol. 95, n. 26, pp. 2009–2011, 2009.
 - [49] A. Sedhain, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Nature of optical transitions involving cation vacancies and complexes in AlN and AlGaN», *Applied Physics Letters*, vol. 100, n. 22, pp. 86–90, 2012.
 - [50] B. Bastek, F. Bertram, J. Christen, T. Hempel, A. Dadgar, e A. Krost, «Analysis of point defects in AlN epilayers by cathodoluminescence spectroscopy», *Applied Physics Letters*, vol. 95, n. 3, pp. 1–4, 2009.
 - [51] W.-Y. Wang, P. Jin, G.-P. Liu, W. Li, B. Liu, X.-F. Liu, e Z.-G. Wang, «Effect of high-temperature annealing on AlN thin film grown by metalorganic chemical vapor deposition», *Chinese Physics B*, vol. 23, n. 8, pp. 1–5, 2014.
 - [52] K. Thonke, M. Lamprecht, R. Collazo, e Z. Sitar, «Optical signatures of silicon and oxygen related DX centers in AlN», *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 214, n. 9, pp. 1–8, 2017.
 - [53] B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, R. Kirste, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, Z. Sitar, R. Collazo, e D. L. Irving, «Vacancy compensation and related donor-acceptor pair recombination in bulk AlN», *Applied Physics Letters*, vol. 103, n. 16, pp. 1–5, 2013.
 - [54] B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, R. Kirste, Z. Sitar, R. Collazo, e D. L. Irving, «The role of the carbon-silicon complex in eliminating deep ultraviolet absorption in AlN», *Applied Physics Letters*, vol. 104, n. 20, pp. 1–4, 2014.

- [55] Y. C. Lan, X. L. Chen, Y. G. Cao, Y. P. Xu, L. D. Xun, T. Xu, e J. K. Liang, «Low-temperature synthesis and photoluminescence of AlN», *Journal of Crystal Growth*, vol. 207, n. 3, pp. 247–250, 1999.
- [56] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, e C. G. Van De Walle, «Origins of optical absorption and emission lines in AlN», *Applied Physics Letters*, vol. 105, n. 11, pp. 1–5, 2014.
- [57] N. Nepal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, e H. X. Jiang, «Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGaIn alloys», *Applied Physics Letters*, vol. 89, n. 9, pp. 1–3, 2006.
- [58] T. Schulz, M. Albrecht, K. Irscher, C. Hartmann, J. Wollweber, e R. Fornari, «Ultraviolet luminescence in AlN», *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 248, n. 6, pp. 1513–1518, 2011.
- [59] T. Mattila e R. M. Nieminen, «Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN», *Physical Review B*, vol. 55, n. 15, pp. 9571 – 9576, 1997.
- [60] C. Stampfl e C. G. Van de Walle, «Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride», *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 65, n. 15, pp. 1552121–15521210, 2002.
- [61] G. Liu e B. Jacquier, Eds., *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*, 1.^a ed., vol. 18. Pequim, China: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [62] K. Binnemans, «Interpretation of europium(III) spectra», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, n. 1, pp. 1–45, 2015.
- [63] B. R. Judd, «Optical absorption intensities of rare-earth ions», *Physical Review*, vol. 127, n. 3, pp. 750–761, 1962.
- [64] G. S. Ofelt, «Intensities of crystal spectra of rare-earth ions», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, n. 1962, pp. 511–520, 1962.
- [65] H. J. Lozykowski, «Kinetics of luminescence of isoelectronic rare-earth ions in III-V semiconductors», *Physical Review B*, vol. 48, n. 24, pp. 17758–17769, 1993.
- [66] F. S. Liu, H. W. Dong, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, Y. Zhang, L. T. Yang, e G. H. Rao, «Characterization and photoluminescence of AlN:Eu films», *Optical Materials*, vol. 28, n. 8–9, pp. 1029–1036, 2006.
- [67] M. D. Chambers e D. R. Clarke, «Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry», *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, n. 1, pp. 325–359, 2009.
- [68] A. Cantarero, «Review on Raman scattering in semiconductor nanowires: I. theory», *Journal of Nanophotonics*, vol. 7, n. 1, pp. 1–28, 2013.
- [69] R. Loudon, «The Raman effect in crystals», *Advances in Physics*, vol. 13, n. 52, pp. 423–482, 1964.

- [70] T. C. Damen, S. P. S. Porto, e B. Tell, «Raman Effect in Zinc Oxide», *Physical Review*, vol. 142, n. 10, pp. 1085–333, 1966.
- [71] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, E. Nogales, S. Dalmaso, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, M. Wojdak, A. Braud, T. Monteiro, T. Wojtowicz, P. Ruterana, S. Ruffenach, e O. Briot, «High temperature annealing of rare earth implanted GaN films: Structural and optical properties», *Optical Materials*, vol. 28, n. 6–7, pp. 750–758, 2006.
- [72] J. Rodrigues, S. M. C. Miranda, M. Peres, E. Nogales, L. C. Alves, E. Alves, G. Tourbot, B. Daudin, B. Méndez, K. Lorenz, e T. Monteiro, «A comparative study of photo-, cathodo- and ionoluminescence of GaN nanowires implanted with rare earth ions», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 306, n. 41, pp. 201–206, 2013.
- [73] Q. Li e G. T. Wang, «Spatial distribution of defect luminescence in GaN nanowires», *Nano Letters*, vol. 10, n. 5, pp. 1554–1558, 2010.
- [74] J. Rodrigues, S. M. C. Miranda, A. J. S. Fernandes, E. Nogales, L. C. Alves, E. Alves, G. Tourbot, T. Auzelle, B. Daudin, B. Méndez, T. Trindade, K. Lorenz, F. M. Costa, e T. Monteiro, «Towards the understanding of the intentionally induced yellow luminescence in GaN nanowires», *Physica Status Solidi (c)*, vol. 10, n. 4, pp. 667–672, 2013.
- [75] S. Magalhães, M. Peres, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, T. Monteiro, e K. Lorenz, «Functionalizing self-assembled GaN quantum dot superlattices by Eu-implantation», *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n. 8, pp. 1–6, 2010.
- [76] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, e E. Alves, «Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples», *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308–310, n. 12, pp. 22–25, 2001.
- [77] M. Yin, J.-C. Krupa, E. Antic-Fidancev, e A. Lorriaux-Rubbens, «Spectroscopic studies of Eu^{3+} and Dy^{3+} centers in ThO_2 », *Physical Review B*, vol. 61, n. 12, pp. 8073–8080, 2000.
- [78] K. P. O'Donnell, P. R. Edwards, M. Yamaga, K. Lorenz, M. J. Kappers, e M. Boćkowski, «Crystal field symmetries of luminescent Eu^{3+} centers in GaN: The importance of the $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_1$ transition», *Applied Physics Letters*, vol. 108, n. 2, pp. 1–5, 2016.
- [79] K. Wang, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, E. Nogales, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, e O. Briot, «Selectively excited photoluminescence from Eu-implanted GaN», *Applied Physics Letters*, vol. 87, n. 11, pp. 85–88, 2005.
- [80] L. Bodiou, A. Oussif, A. Braud, J. L. Doualan, R. Moncorgé, K. Lorenz, e E. Alves, «Effect of annealing temperature on luminescence in Eu implanted GaN», *Optical Materials*, vol. 28, n. 6–7, pp. 780–784, 2006.
- [81] B. Mitchell, J. Poplawsky, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara, e V. Dierolf, «The role of donor-acceptor pairs in the excitation of Eu-ions in GaN:Eu epitaxial layers», *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n. 20, pp. 1–7, 2014.
- [82] B. Mitchell, N. Hernandez, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara, e V. Dierolf, «Charge state of vacancy defects in Eu-doped GaN», *Physical Review B*, vol. 96, n. 6, pp. 1–8, 2017.

- [83] I. S. Roqan, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, P. R. Edwards, S. F. Song, A. Vantomme, K. Lorenz, E. Alves, e M. Boćkowski, «Identification of the prime optical center in GaN: Eu³⁺», *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, n. 8, pp. 1–5, 2010.
- [84] C. Nico, R. Fernandes, M. P. F. Graça, M. Elisa, B. A. Sava, R. C. C. Monteiro, L. Rino, e T. Monteiro, «Eu³⁺ luminescence in aluminophosphate glasses», *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 582–587, 2014.
- [85] K. Wang, K. P. O'Donnell, B. Hourahine, R. W. Martin, I. M. Watson, K. Lorenz, e E. Alves, «Luminescence of Eu ions in Al_xGa_{1-x}N across the entire alloy composition range», *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, n. 12, pp. 3–8, 2009.
- [86] H. Demiryont, L. R. Thompson, e G. J. Collins, «Optical properties of aluminum oxynitrides deposited by laser-assisted CVD.», *Applied optics*, vol. 25, n. 8, pp. 1311–1318, 1986.
- [87] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra, e S. P. DenBaars, «Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements», *Applied Physics Letters*, vol. 71, n. 18, pp. 2572–2574, 1997.
- [88] M. A. Green e M. J. Keevers, «Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300 K», *Prog. Photovolt.*, vol. 3, n. 1994, pp. 189–192, 1995.
- [89] H. J. Trodahl, F. Martin, P. Muralt, e N. Setter, «Raman spectroscopy of sputtered AlN films: E₂(high) biaxial strain dependence», *Applied Physics Letters*, vol. 89, n. 6, pp. 1–4, 2006.
- [90] S. Yang, R. Miyagawa, H. Miyake, K. Hiramatsu, e H. Harima, «Raman scattering spectroscopy of residual stresses in epitaxial AlN films», *Applied Physics Express*, vol. 4, n. 3, pp. 10–13, 2011.
- [91] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, e K. Manabe, «Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes in gallium nitride», *Journal of Applied Physics*, vol. 75, n. 2, pp. 1098–1101, 1994.